



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Síntese via sol gel proteico e caracterização
estrutural e óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+};\text{Dy}^{3+}$.*

Por

MANASSÉS ALMEIDA GOMES

Fevereiro de 2013

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloisio de Campos”
São Cristovão – SE – Brasil

*Síntese via sol gel proteico e caracterização
estrutural e óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+};\text{Dy}^{3+}$.*

MANASSÉS ALMEIDA GOMES

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Núcleo de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe para obtenção do
título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

2013

*Dedico este trabalho a toda minha família e em especial
aos meus pais, Alberto e Maria do Carmo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me guiado e por ter me dado força e sabedoria quando eu mais precisei.

Aos meus pais pelo total apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mário Ernesto G. Valério, por ter confiado e acreditado em mim, pela orientação competente, paciência e amizade, o meu muito obrigado.

A Adriano Borges pela amizade e indispensável auxílio técnico, sempre disposto a ajudar..

A Marcos Rezende pelo auxílio, principalmente nas dúvidas conceituais. Msc. Ana Carolina pela amizade e colaboração nestes anos de pesquisa, muito obrigado.

Aos professores do programa e as técnicos Cochiran e Adriana, aos secretários André, Álvaro e Claudia, sou grato pela ajuda, aprendizagem.

Aos meus colegas de todos os momentos que me acompanharam pelo menos em parte dessa jornada Leonardo (alucinado), Almeida (Uxenti), Claudiane (minha peda), Karol, Marcão, Fernanda Fabian, Thiago Targino, Augustus, David, Jerre, Yuri e Giordano, Héstia de Augustus, Silvaneide, Junot, Galeano, Vela, Benjamim, Waldson, Marcelão, Cráudia de Leonardo, Adelino (o lindo), Dullius, Gigi, ao grande AntoCar e seu short vermelho, Netão (pense num kra seguro), Pablo, a galera do baba, Waldeck (garoto propaganda do laboratório) e a todos os achegados que de alguma forma contribuíram para essa conquista o meu muito obrigado pelo carinho e amizade de sempre.

A Universidade Federal de Sergipe e ao Núcleo de Pós Graduação em Física, pela oportunidade, ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pela infraestrutura dos laboratórios e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Sumário

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE	I
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA	I
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Organização da dissertação	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Aluminato de Cálcio	3
2.2 Os íons terras raras	4
2.3 Técnicas de síntese de materiais utilizadas na produção de aluminatos	8
2.3.1 Sol Gel	8
2.4 Interação da radiação eletromagnética com a matéria	9
2.5 Luminescência	11
2.6 Tempo de decaimento	13
3 Metodologia	14
3.1 Apresentação	14
3.2 Sol Gel Protéico	15
3.3 Produção das amostras	17
3.4 DTA/TG	18
3.5 Difração de raios X	21
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	24
3.7 Fotoluminescência	26
3.8 Radioluminescência (RL)	28
3.9 Absorção Óptica (A.O)	29

3.10	XEOL, XANES e EXAFS	30
4	Resultados e discussões.....	32
4.1	Produção das amostras	32
4.2	Análise Térmica (DTA/TG).....	33
4.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	35
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
4.5	Fotoluminescência (PL).....	44
4.6	Radioluminescência (RL)	49
4.7	Absorção Óptica (AO):	58
4.8	Espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (XAFS).....	60
4.9	Proposta de Modelo para os processos Luminescentes:	65
5	Conclusões	67
6	Referências	69

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação da estrutura Monoclínica do CaAl_2O_4 segundo Lázic. Ficha cristalográfica 172780 no portal ICSD.....	3
Figura 2.2. Abundância relativa dos elementos terras raras na crosta terrestre [Abrão, 1994].....	5
Figura 2.3. Estrutura de bandas para o processo radioluminescente.	13
Figura 3.1. Fluxograma do trabalho apresentando as técnicas utilizadas na caracterização do material.	14
Figura 3.2. Esquema geral do método sol gel protéico.....	15
Figura 3.3. Principais aminoácidos presentes na água de coco.	16
Figura 3.4. Provável reação que ocorre no processo sol gel protéico.....	17
Figura 3.5. Curva característica de TG.	19
Figura 3.6. Fotografia do aparelho usado na análise de DTA/TG, na qual são observados forno, porta-amostra e hastes de alumina que funcionam como balança nas medidas de TG.....	20
Figura 3.7. Exemplo de uma curva característica de DTA.....	20
Figura 3.8. Espectro eletromagnético.	22
Figura 3.9. Representação geométrica dos feixes de raios X incidentes e difratados por planos atômicos em um cristal.	23
Figura 3.10. Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [Dedavid <i>et al.</i> , 2007].....	25
Figura 3.11. Espectrofluorímetro Iss PC1.....	27
Figura 3.12. Esquema da montagem para medida de radioluminescência [Andrade, 2012].....	29
Figura 3.13. Espectro de absorção de raios X (borda K do Se) mostrando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS.....	31
Figura 4.1. a) xerogel do CaAl_2O_4 puro, b) e c) CaAl_2O_4 , dopado com 1% e 3% de Ce respectivamente, d) CaAl_2O_4 dopado com 3% de Eu e e) CaAl_2O_4 co-dopado com 2% de Eu e 1% de Dy.	33
Figura 4.2. DTA/TG da amostra de CaAl_2O_4 pura.	34
Figura 4.3. Difração de raios X para amostras calcinadas a 900 °C e 950 °C.....	36
Figura 4.4. DRX para vários tempos e temperaturas.....	37

Figura 4.5. DRX de algumas amostras dopadas com Eu.....	38
Figura 4.6. Resultado do refinamento Rietveld aplicado à amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$	39
Figura 4.7. Difractogramas das amostras dopadas com Ce e co-dopadas com Eu:Dy. .	41
Figura 4.8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtida com elétrons secundários no modo gentle beam, realizada no Jeol JSM-7500F instalado no CMNano-UFS. (a) e (b) calcinada a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$. (c) a (f) calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$.	42
Figura 4.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostra dopadas obtidas com elétrons secundários no modo gentle beam, realizada no Jeol JSM-7500F instalado no CMNano-UFS. (d) a (h) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) a (c) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (i) a (m) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$	43
Figura 4.10. Espectros de emissão e excitação da amostra de CaAl_2O_4 dopada com Eu^{3+}	45
Figura 4.11. Espectro de emissão do CaAl_2O_4 dopada com Eu^{3+} com excitação em 255 nm. No detalhe a região da transição $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_0$	46
Figura 4.12. Espectro de emissão para a amostra co-dopada com Eu^{3+} e Dy^{3+} , excitada em 255nm.	48
Figura 4.13. Espectro de emissão para a amostra co-dopada com Ce^{3+} , excitada em 310nm.	49
Figura 4.14. Espectro radioluminescente excitando-se a amostra com 170mGy obtido no início da irradiação da amostra de CaAl_2O_4 dopada com Eu^{3+}	50
Figura 4.15. Espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes doses de radiação.....	51
Figura 4.16. Dependência da emissão radioluminescente com a dose.	52
Figura 4.17. Áreas dos picos mais intensos do Eu^{2+} e Eu^{3+}	53
Figura 4.18. Espectro radioluminescente para amostra dopada com Ce^{3+}	54
Figura 4.19. Espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ para diferentes doses de radiação.....	55
Figura 4.20. Área do pico em função da dose para o espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$	56
Figura 4.21. Espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$	57
Figura 4.22. Absorção óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ para diferentes doses aplicadas.	59

Figura 4.23. Espectros de absorção de raios X, obtidos em modo de fluorescência de raios X característicos do Eu, do composto padrão de Eu_2O_3 e da amostra CaAl_2O_4 dopado com Eu^{3+}	61
Figura 4.24. Espectro de absorção de raios X e espectro de excitação da área XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ na região espectral da borda LIII do Eu.	61
Figura 4.25. Espectro de emissão XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ excitado próximo a borda de absorção LIII do Eu.	62
Figura 4.26. Espectro XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ excitado em 6900eV, 6982eV e 7570eV.	63
Figura 4.27. Espectro XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ excitado em 6900eV, 6982eV e 7570eV.	64
Figura 4.28. . Espectro de absorção de raios X e espectro de excitação da área XEOL do CaAl_2O_4 na região espectral da borda K do Ca.	65

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Configurações trivalentes dos íons terras raras. [Xe] representa a configuração do xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$).....	7
Tabela 2.2. Alguns tipos de luminescência e a respectiva forma de excitação.	12
Tabela 3.1. Composição média da água de coco	16
Tabela 4.1. Amostras produzidas.....	33
Tabela 4.2. Comparação entre os parâmetros de rede do padrão e experimental.....	39

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas e estruturais do Aluminato de Cálcio na estequiometria 1:2:4 (CaAl_2O_4) dopado com terras raras ($\text{TR} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{EuDy}$). O material foi produzido utilizando o método Sol Gel Proteico conhecido por produzir partículas de tamanho nanométrico. A caracterização estrutural das amostras foi realizada através das técnicas de Análise Térmica Diferencial juntamente com a Termogravimetria (DTA/TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX), sendo que este último possibilitou a identificação da formação da fase única para o CaAl_2O_4 à uma temperatura de calcinação de 1200 °C por 2 horas. O estudo das propriedades ópticas do material iniciou a partir da identificação das transições 4f-4f e 5d-4f, referentes aos íons terras raras, através da técnica de Fotoluminescência (PL) e Radioluminescência (RL). A absorção de radiação ionizante e conversão da radiação em luz visível, fatores importantes nas propriedades que definem sua aplicação, foram estudadas pelas técnicas de Emissão Luminescente Estimulada por Raios X (XEOL) e Absorção Óptica (AO). Os resultados obtidos com estas técnicas juntamente com análises de Espectroscopia de Absorção Raios X (XAS) possibilitaram um entendimento amplo das propriedades do material.

Abstract

In this work were studied the optical and structural properties of the calcium aluminate in the stoichiometry 1:2:4 (CaAl_2O_4) doped with rare earths ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{EuDy}$). The material was produced via the Sol-Gel Proteic Method that is so known because of its capacity of producing nanosized particles. The structural characterization of the samples was performed by Differential Thermic and Thermogravimetric Analysis (DTA/TG), Scattering electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), where the last one reveals the formation of the single phase of CaAl_2O_4 calcined at 1200 °C for 2 hours. The study of the optical properties this material has started from 4f-4f and 5d-4f transitions identification, related to the rare earths, through the Photoluminescence (PL) and Radioluminescence (RL) techniques. The Absorption of ionizing radiation, the conversion of radiation into visible light, important factors in the properties that define the application of a material, it was studied by X-Ray Excited Optical Luminescence (XEOL) and Optical Absorption (AO) techniques. The results obtained with these techniques together X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) analysis possible a broad understanding of the properties of material.

1 Introdução

A crescente demanda por materiais luminescentes para aplicações nas mais diversas áreas da tecnologia tem despertado o interesse de pesquisadores na direção de encontrar novos fósforos e novas rotas de produção desses materiais que resultem em compostos com características desejáveis, como estabilidade química, tamanho de partículas da ordem de nanômetros, luminescência quando submetido a determinadas fontes de excitação. [Ryu *et al.*, 2007].

Aluminatos podem ser produzidos com sucesso por vários métodos de síntese. A rota tradicionalmente usada é a reação de estado sólido, que geralmente exige longos períodos de tempo de queima e altas temperaturas [Ryu *et al.*, 2007]. Uma nova rota para síntese de materiais, baseado na metodologia sol-gel, capaz de produzir pós com partículas nanométricas usando baixa temperatura de calcinação e tempos menores que outras rotas de produção foi desenvolvida por pesquisadores no Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. Esse novo método faz uso da água de coco como solvente de partida e mostrou-se eficaz na produção de materiais nanoestruturados [Macêdo *et al.*, 1998]. O processo foi denominado de sol-gel proteico devido à presença de aminoácidos contidos na composição química dos materiais orgânicos envolvidos.

Normalmente os materiais luminescentes comerciais são preparados por síntese de estado sólido e apresentam tamanho de grãos da ordem de 2 – 20 μm . Esses materiais são geralmente utilizados como hospedeiros de íons ativadores que geralmente são os íons terras raras. Os íons mais utilizados são em geral o Eu^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} [Chang *et al.*, 2006], [Ryu *et al.*, 2007] para dopar e co-dopar matrizes aluminatos com o objetivo de produzir e/ou otimizar a luminescência.

Esses materiais dopados possuem propriedades luminescentes quando excitados com raios X ou luz ultravioleta, devido à criação de estados na banda proibida, que agem como armadilhas onde os elétrons excitados ficarão até ser fornecida energia suficiente para desarmadilhá-los e conseqüentemente liberá-los para recombinar no estado fundamental emitindo um fóton de energia característica [McKeever, 1985].

Neste trabalho são apresentadas as etapas de produção e caracterização do CaAl_2O_4 puro e dopado com íons terras raras, bem como, alguns resultados principalmente no que diz

respeito a luminescência apresentada pelo material quando submetida a diferentes fontes de excitação.

Deve ser levado em conta que o grupo já obteve sucesso na síntese e caracterização de outros aluminatos com características luminescentes, como aluminatos de bário e estrôncio dopados com íons terras raras, em diversas estequiometrias.

1.1 Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho foram a síntese do aluminato de cálcio, puro e dopado com íons terras raras, na estequiometria (1:2:4), utilizando uma nova rota de produção, o sol gel proteico, e a caracterização, por meio de algumas técnicas experimentais, de suas propriedades estruturais e ópticas.

O trabalho objetivou também o entendimento dos mecanismos de emissão da luminescência quando o sistema dopado foi submetido a irradiação com raios X e luz ultravioleta, pois é de fundamental importância no mapeamento do comportamento do CaAl_2O_4 visando seu uso futuro.

1.2 Organização da dissertação

A dissertação está organizada em capítulos para facilitar a leitura.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do trabalho de modo breve mostrando algumas aplicações, a rota de síntese utilizada e uma descrição sucinta do fenômeno de luminescência.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada na produção e caracterização dos pós cerâmicos produzidos.

O capítulo 4 intitulado resultados e discussões, mostra gráficos obtidos por meio das técnicas de caracterizações e uma análise das curvas apresentadas.

No capítulo 5 são feitas as considerações finais, abordando as contribuições do trabalho dentro do que foi proposto como objetivo.

As referências bibliográficas consultadas durante o desenvolvimento do trabalho são apresentadas no capítulo 6.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aluminato de Cálcio

Até o final da década de 90, o sulfeto de zinco dopados com cobre e cobalto eram considerados os principais materiais fosforescentes, entretanto, estes apresentavam algumas propriedades indesejáveis como baixa estabilidade química e baixo tempo de luminescência [Chang, *et al.*, 2006]. Murayama em 1995 [Murayama, *et al.*, 1995] foi um dos responsáveis por incentivar novas pesquisas na área quando publicou um trabalho relatando a superioridade do $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ em relação ao $\text{ZnS}: \text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$. A partir daí, novos compostos com características mais satisfatórias foram encontrados, e entre eles estão $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [Holsa, *et al.*, 2001], $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [Matsuzawa, *et al.*, 1996], [Yang, *et al.*, 2002], $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [Kimura, *et al.*, 2000].

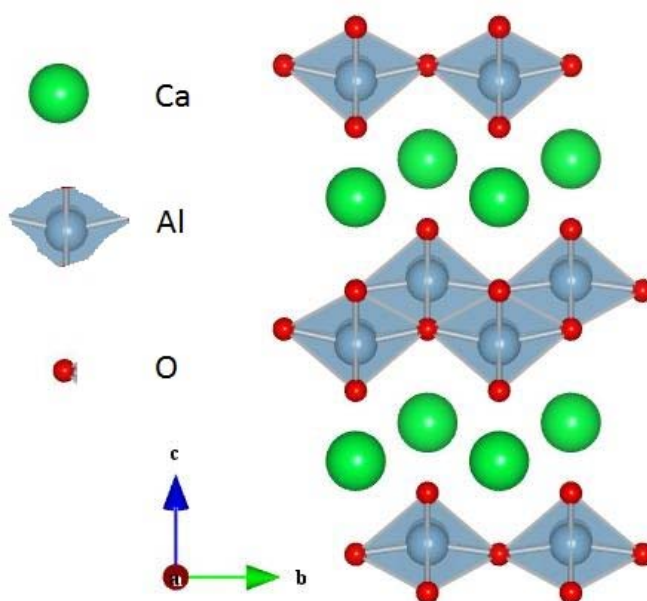


Figura 2.1. Representação da estrutura Monoclínica do CaAl_2O_4 segundo Lázic. Ficha cristalográfica 172780 no portal ICSD.

Os aluminatos de cálcio formam uma família de compostos com diferentes razões $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Por terem diversas aplicações práticas, principalmente em aparelhos para produção de luz artificial, os materiais luminescentes inorgânicos tem se destacado por apresentar vantagens tais como estabilidade química e maior brilho quando dopados com íons terras raras di e trivalentes, podendo apresentar a propriedade da fosforescência de longa

duração. [Li Guanghuan *et al.*, 2010][CHOI *et al.*, 2006]. Atualmente os materiais vítreos e cerâmicos à base de aluminatos têm importantes aplicações como materiais cerâmicos, ópticos e biomédicos [Wilding, 2008].

O CaAl_2O_4 pode apresentar três possíveis polimorfos, a saber, monoclinica [Lazíc *et al.*, 2006], hexagonal [Janáková *et al.*, 2007] e orthorrombica. A fase monoclinica apresenta três sítios de Ca^{2+} , dentre os quais um deles está coordenado com nove átomos de oxigênio e os outros dois com seis átomos de oxigênio [Li Guanghuan *et al.*, 2010] pertence ao grupo espacial P21/c com parâmetros de rede $a=8,698 \text{ \AA}$, $b=8,092 \text{ \AA}$, $c=15,208 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ e $\beta=90,14^\circ$.

O aluminato de cálcio na estequiometria 1:2:4 tem sido tradicionalmente preparado por reação de estado sólido, que requer moagens sucessivas e intermediárias com várias horas de calcinação a elevadas temperaturas ($> 1300^\circ\text{C}$). [Ryu *et al.*, 2007]. Métodos alternativos de síntese a baixas temperaturas, tais como, sol-gel, Pechini, combustão e solução e hidrotermal podem ser usados em vez do método convencional por reação em estado sólido devido à grande economia de tempo e energia além da obtenção de materiais com excelentes propriedades físicas e tamanhos nanométricos [Goktas, *et al.*, 1991].

Além disso, os aluminatos apresentam alta dureza, alta resistência a ataques químicos, são quimicamente estáveis, e são transparentes na região de infravermelho. Todas estas propriedades são importantes para aplicações ópticas [Wilding, 2008].

2.2 Os íons terras raras

Gadolin em 1794 na Suécia descobriu um minério em forma de óxido ou “terras” em nomenclatura arcaica, daí origina-se o nome [Cicillini, 2006]. Contudo hoje em dia sabe-se que estes elementos não são tão raros assim, o mais abundante (Ce) mais comum do que o cobre (Cu) e tão presente na crosta terrestre quanto o zinco (Zn) e o estanho (Sn). A Figura 2.2 apresenta a abundância de cada elemento do grupo dos íons terras raras na crosta terrestre, mostrando a predominância dos elementos mais leves.

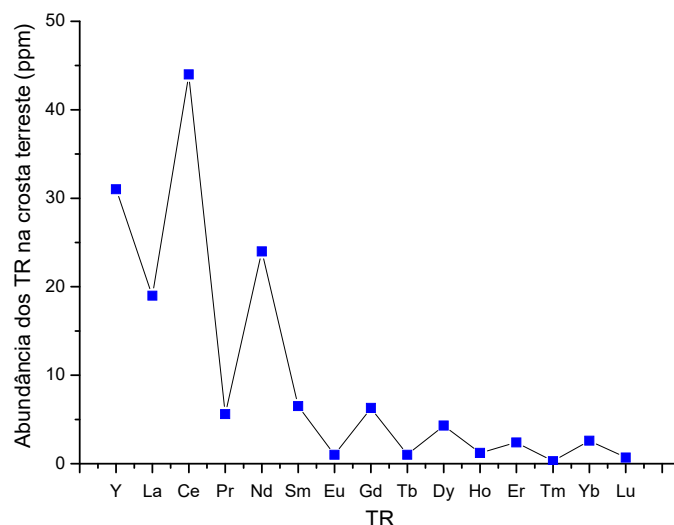


Figura 2.2. Abundância relativa dos elementos terras raras na crosta terrestre [Abrão, 1994].

Becquerel em 1908 observou o primeiro espectro fotoluminescente de compostos terras raras, mostrando características que despertou o interesse em pesquisadores de muitas áreas de ciência.

Os elementos terras raras (TR) formam um grupo especial da tabela periódica composta pelos Lantanídeos e dois elementos do grupo IIIB (escândio-Sc e ítrio-Y), com amplas possibilidades de aplicações na indústria, como por exemplo , metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica. Também utilizada na tecnologia de vidros, em polimento, coloração, lentes ópticas e vidros de alta pureza para fibras ópticas.

Nas cerâmicas, são utilizadas em capacitores cerâmicos de multicamadas, como pigmentos nas cerâmicas avançadas e supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. Na eletrônica e em iluminação, podem ser citados os ímãs permanentes, os sensores de zircônia estabilizada com ítria, o recobrimento fluorescente de televisores em cores, lâmpadas fluorescentes e lasers. Na química, muito importantes são os catalisadores de craqueamento, automotivos e de polimerização, agente redutor, na produção de titânio, na espectroscopia, etc. na área biomédica sua utilização esta fundamentada em novas tecnologias como o suturamento com laser de neodímio, a bio-rotulação com térbio e európio e outras. [Queiroz *et al.*, 2001].

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da subcamada 4f de sua configuração eletrônica, apresentando uma estrutura eletrônica semelhante nas camadas

5d e 6s. Por conta da distribuição eletrônica destes, eles apresentam semelhanças em suas propriedades químicas tais como, estados excitados de longa duração, pequenos deslocamentos Stokes (espectro de absorção e emissão diferentes), bandas estreitas de absorção e emissão. Os lantanídeos apresentam a seguinte configuração eletrônica típica para os elementos neutros: $1s^2 2s^2 2p^6 \dots 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ (para $0 \leq n \leq 14$), como pode ser observado, os orbitais 4f localizam-se na parte interna do átomo e são “protegidos” das interações químicas pelos elétrons dos orbitais 5s, 5p, 5d, 6s, sendo assim pouco afetados pelo campo cristalino da matriz, sendo que as ligações químicas ocorrem nos orbitais 5d e 6s e o estado de oxidação mais estável é o trivalente.

A incompleta da camada 4f nos íon lantanídeos é responsável pela presença de um grande número de níveis de energia, possibilitando bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta. [Santana, 2009]. Essas linhas sugerem que os íons terras raras interagem fracamente com o campo cristalino, de forma que é possível descrever seus níveis de energia usando um modelo de íon livre e a interação com o ambiente entra como uma correção de ordem superior nos estados eletrônicos [Silva, 2002].

Algumas outras características desse grupo podem ser observadas

Tabela 2.1, na qual é mostrada a relação entre os números atômicos e os respectivos raios iônicos.

É possível concluir, com base na

Tabela 2.1, que à medida que o número atômico cresce o raio iônico diminui, fenômeno conhecido como contração lantanídica. Isso é causado pelo preenchimento gradativo dos orbitais 4f. As características específicas dos TR advêm de sua estrutura eletrônica muito peculiar, e o número de elétrons no íon na camada 4f comandam as características ópticas do material devido às transições provocadas dentro dessa camada no íon. As camadas 5d e 6s são as que participam das ligações do elemento e as camadas 5s e 5p também com maiores raios blindam eletrostaticamente os elétrons da subcamada 4f, e isso acaba aumentando a carga nuclear efetiva do núcleo e consequentemente reduzindo o tamanho do átomo.

Nos sólidos, os TR podem apresentar-se di ou trivalentes com configurações eletrônica $4f^N 5s^2 5p^6$ ou $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$ respectivamente, sendo que o nível de ionização trivalente é o mais estável para a maioria deles.

Tabela 2.1. Configurações trivalentes dos íons terras raras. [Xe] representa a configuração do xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$).

Z	Elemento	Configuração eletrônica para íons trivalentes.	Raio Iônico TR ³⁺ (Å) [Cotton, 2006]	TR ³⁺
57	La ³⁺	[Xe] 4f ⁰	1,032	f ⁰
58	Ce ³⁺	[Xe] 4f ¹	1,010	f ¹
59	Pr ³⁺	[Xe] 4f ²	0,990	f ²
60	Nd ³⁺	[Xe] 4f ³	0,983	f ³
61	Pm ³⁺	[Xe] 4f ⁴	0,970	f ⁴
62	Sm ³⁺	[Xe] 4f ⁵	0,958	f ⁵
63	Eu ³⁺	[Xe] 4f ⁶	0,947	f ⁶
64	Gd ³⁺	[Xe] 4f ⁷	0,938	f ⁷
65	Tb ³⁺	[Xe] 4f ⁸	0,923	f ⁸
66	Dy ³⁺	[Xe] 4f ⁹	0,912	f ⁹
67	Ho ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰	0,901	f ¹⁰
68	Er ³⁺	[Xe] 4f ¹¹	0,890	f ¹¹
69	Tm ³⁺	[Xe] 4f ¹²	0,880	f ¹²
70	Yb ³⁺	[Xe] 4f ¹³	0,868	f ¹³
71	Lu ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴	0,861	f ¹⁴

O fato das camadas 5s e 5p blindarem os elétrons da camada 4f, faz com que as terras raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino das matrizes em que estão inseridos. Além disso, os íons terras raras podem emitir em diversos comprimentos de onda variando desde o infravermelho até o ultravioleta.

Os íons TR absorvem radiação em bandas definidas (transições f-f), que são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas que diz que as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade. Assim, quando a simetria do íon é removida por

um campo externo antissimétrico ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições f-f passam a ser permitidas [Cotton, 2006].

2.3 Técnicas de síntese de materiais utilizadas na produção de aluminatos

Dentre os métodos utilizados na produção de aluminatos os mais conhecidos são: Pechini, Síntese do estado sólido, Sol Gel tradicional e algumas variações deste, como por exemplo, o sol gel proteico que faz uso da gelatina de peixe ou gelatina comestível ou ainda a variante que usa como solvente a água de coco.

2.3.1 Sol Gel

Este método foi desenvolvido em 1846, sendo que este processo ganhou uma grande atenção no final da década de 80 quando passou a ser utilizado na produção de filmes finos e na construção de baterias recarregáveis de lítio.

A técnica é utilizada para sintetizar óxidos inorgânicos consiste na reação de hidrólise e polimerização de precursores, geralmente, alcóxidos em meio aquoso ou orgânico, usualmente álcool.

Esta rota vem sendo utilizada como alternativa para produção de óxidos, devido a simplicidade metodológica, alta pureza, baixas temperaturas requeridas, versatilidade, aplicabilidade e homogeneidade química deste processo, que atribui ao óxido final uma composição homogênea também. Isto é decisivo para o desenvolvimento de soluções de precursores adequadas para a formação de um gel homogêneo.

O processo sol gel vem sendo definido como uma maneira de sintetizar óxidos inorgânicos através da preparação do sol, que é uma dispersão de partículas coloidal em um fluido. A fase seguinte (conhecida como gel) é caracterizada pela formação do gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas do sol, formando uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida em seus poros. Daí é feita a remoção do solvente, processo no qual o líquido remanescente evapora e é removido por difusão do seu vapor para a superfície [Segal, 1997].

O gel consiste numa estrutura rígida formada por partículas coloidais que imobilizam a fase líquida em seus interstícios. A união entre as partículas pode causar a desestabilização da dispersão, formando precipitados. Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de

reações de polimerização, sendo que nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre longas cadeias poliméricas.

As propriedades dos óxidos formados são influenciadas por uma série de fatores, como por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração e catalisadores da reação. Neste método pode-se utilizar dois principais caminhos, o coloidal ou o polimérico, sendo que este último envolve a hidrólise e a policondensação dos precursores e o primeiro se baseia na dispersão de partículas em um meio líquido utilizando sais de metal.

Este processo diminui o consumo de energia, pois utiliza temperaturas menores, porém o processo é considerado caro devido ao alto custo dos reagentes utilizados. Além dessa, outras desvantagens podem ser citadas, como por exemplo, os períodos elevados de reação, alta toxicidade das soluções, sensibilidade ao calor, grande redução do volume associado à gelatinização e secagem [Zarzycki, 1997]. Ainda assim, esse processamento tem sido usado também para preparar vidros, vitro-cerâmicas e pós cerâmicos em geral, que a depender da composição, da mistura e do tratamento térmico pode formar tanto materiais amorfos quanto cristalinos.

Foi desenvolvido no Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (LPCM-DFI-UFS) um método, denominado sol gel proteico, baseado no processo sol gel convencional que utiliza mistura de sais com água de coco [Macedo, *et al.*, 1998].

Nessa rota desenvolvida em 1998 o processo de produção dos géis pode ser dividido em duas etapas: hidrólise e condensação. A primeira conduz à transformação de precursores aos óxidos, levando à formação de ligações M-OH, onde M representa o precursor metálico (reagente de partida). Na rota sol gel proteico essas etapas ocorrem quando alguns dos constituintes da água de coco se ligam ao metal (reagente de partida) [Aragão, *et al.*, 2001].

Para a formação do produto final é necessário remover o solvente e componentes orgânicos do gel, cuja secagem por evaporação normal da suspensão, provoca uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede e formação do xerogel, que são caracterizados por grande área superficial e pequenos tamanhos de poros.

2.4 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Sempre que radiação eletromagnética incide em um meio, ocorre interação da radiação com o meio [Wilding, 2008]. Esta interação de alguma forma sempre deposita parte da energia no material e os processos que ocorrem dentro do material durante e após a absorção

da energia do feixe de radiação incidente dependem das propriedades físicas e químicas do material em si e de dois parâmetros principais associados ao feixe incidente da radiação, quais sejam, intensidade do feixe e energia dos fótons (ou frequência da radiação ou comprimento de onda) [Yoshimura, 2009].

Quando a intensidade da radiação é baixa o suficiente para que apenas efeitos lineares aconteçam, a energia dos fótons incidentes é que determinará os efeitos predominantes no processo de absorção da radiação pelo meio material. Os diferentes processos de absorção podem então ser sistematizados e subdivididos considerando tanto as características ondulatórias quanto as características corpusculares da radiação [Wilding, 2008].

Quando a energia dos fótons incidentes é próxima das diferenças de energias entre estados eletrônicos em um material, a absorção ocorre principalmente via promoção dos elétrons para os estados excitados. Considerando um material cristalino, quando os estados eletrônicos envolvidos são estados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução, o que acontece é a formação de pares, elétron – buraco, produzindo instantaneamente à absorção, portadores de carga livres, num fenômeno similar ao que acontece no efeito fotoelétrico nos metais.

Aumentando a energia dos fótons incidentes, pode ocorrer a absorção devida à promoção de elétrons de estados de caroço, ou de níveis mais profundos no material cristalino, produzindo também pares elétron–buraco. Neste caso, porém, os buracos produzidos são produzidos nos níveis de caroço e estes perdem energia para o meio segundo diversos processos até chegar aos níveis menos energéticos para os buracos, no topo da banda de valência do material. Este fenômeno acontece tipicamente para fótons na região de raios X, em energias de dezenas até dezenas de milhares de eV, dependendo dos elementos químicos presentes no material [Powsner, 2006].

Pode acontecer também de existir defeitos no material que produzem níveis eletrônicos localizados e na região da banda proibida do sólido. Neste caso, fótons podem ser absorvidos em regiões de comprimento de onda na qual o material não absorveria se não houvesse os defeitos. A absorção da radiação então pode ser localizada, envolvendo apenas estados eletrônicos do defeito em questão, ou pode ainda envolver a transferência de elétrons do defeito para a banda de condução ou da banda de valência para o defeito, produzindo agora pares elétron–buraco, mas com um deles localizado espacialmente e instantaneamente nos níveis dos defeitos. Este fenômeno acontece em energias tipicamente na região visível até o

ultravioleta e dependem tipicamente da energia de gap do material e da natureza dos defeitos presentes [Eisberg, 1979].

À medida que a energia dos fótons aumenta, estes podem fornecer energia para um átomo e um elétron é ejetado do átomo, produzindo efeito Compton que é o espalhamento de um fóton por um elétron livre. Aumentando ainda mais a energia, pode ocorrer a produção de pares, em que um fóton é absorvido e sua energia convertida em um par elétron – pósitron, e, para fótons altamente energéticos, as reações fotonucleares podem ocorrer, na qual um fóton de maior energia do que a energia de ligação dos nucleons é absorvida liberando prótons ou nêutrons [Eisberg, 1979] [Yoshimura, 2009]

No caso de fótons com energia não ressonantes com os diferentes estados eletrônicos, os fenômenos que dominam são o espalhamento Rayleigh ou o espalhamento Thomson. O espalhamento Thomson é um espalhamento elástico da radiação pelas cargas elétricas “livres” do meio. A radiação eletromagnética excita as cargas presentes (basicamente devido ao campo elétrico oscilante da radiação) no material que passam a vibrar na mesma frequência da radiação, tornando-se emissores de radiação na mesma frequência da onda incidente. O espalhamento Rayleigh, por sua vez, é o espalhamento elástico da radiação por partículas com dimensões bem menores do que o comprimento de onda da radiação incidente sendo, portanto, um fenômeno tipicamente associado ao espalhamento elástico da luz por átomos e moléculas. O espalhamento Thomson domina para “altas” energias, enquanto que o espalhamento Rayleigh é mais importante para fótons de baixa energia, tipicamente na região do visível e ultravioleta, na qual os fótons têm comprimentos de onda da ordem de centenas até milhares de nm sendo, portanto, bem maiores do que as dimensões típicas de átomos e moléculas [Powsner, 2006].

Para luz na região visível e infravermelho próximo, acontece ainda, em muito menor proporção, o espalhamento Raman que nada mais é do que um espalhamento inelástico da luz envolvendo absorção (espalhamento anti-Stokes) ou emissão (espalhamento Stokes) de quantum de vibração ou fônons, fazendo com que a luz espalhada pela matéria tenha comprimento de onda menor ou maior do que a radiação incidente. Os fônons absorvidos ou emitidos são associados aos diversos modos normais presentes no sistema [Eisberg, 1979].

Ainda associado aos diferentes modos de vibração do material, eles podem ser excitados diretamente quando o comprimento de onda da radiação incidente aumenta (energia dos fótons diminui) entrando na região do infravermelho. Quando a energia do fóton de

infravermelho coincide com a energia de um dos modos de vibração do sólido ou da molécula em estudo, a absorção aumenta produzindo uma assinatura típica do material.

2.5 Luminescência

Os fenômenos de absorção da radiação que envolvem estados eletrônicos são normalmente seguidos por processos de retorno do sistema ao estado fundamental. O elétron excitado devido à radiação incidente, ao retornar ao seu estado inicial pode emitir um fóton característico da diferença de energia entre os níveis, e esse fenômeno é chamado genericamente de luminescência. A depender da forma em que é fornecida energia para a amostra, a luminescência pode ser classificada como na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Alguns tipos de luminescência e a respectiva forma de excitação.

Fotoluminescência	Excitação com luz na região do visível ao ultra-violeta
Radioluminescência	Excitação por ondas eletromagnéticas na região de raios X ou γ , ou por feixe de partículas tais como radiação β , α , etc.
Termoluminescência	Variação da temperatura, após excitação prévia com radiação ionizante.
Quimiluminescência	Energia química
Eletroluminescência	Campos elétricos ou corrente elétrica.

As emissões estão relacionadas a dois processos concorrentes entre si, de acordo com as regras espectroscópicas. Um deles, a fluorescência está relacionado a transições entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, a transição é permitida pela regra de seleção e por consequência esse tipo de emissão tem tempos relativamente pequenos [McKeever, *et al.*, 1997]. Já na fosforescência, a duração entre o final da excitação e a completa extinção da luminescência é maior e pode-se dar basicamente devido a dois fenômenos: i- a transição acontece entre estados de multiplicidade de spin total diferentes, sendo necessária a mudança de estado de spin total nesse processo que são conhecidas como transições proibidas; ou ii- a emissão envolve uma etapa na qual a recombinação de portadores que geram a emissão de fótons é retardada devido a presença de armadilhas. A fosforescência pode durar de poucos ms até muitas horas.

Um dos fenômenos que dá origem a luminescência e acontece num material, principalmente depois de fenômenos de absorção que produzem pares elétron–buraco é a

recombinação do elétron excitado com o buraco deixado na banda de valência [McKeever, *et al.*, 1997] como ilustra a Figura 2.3.

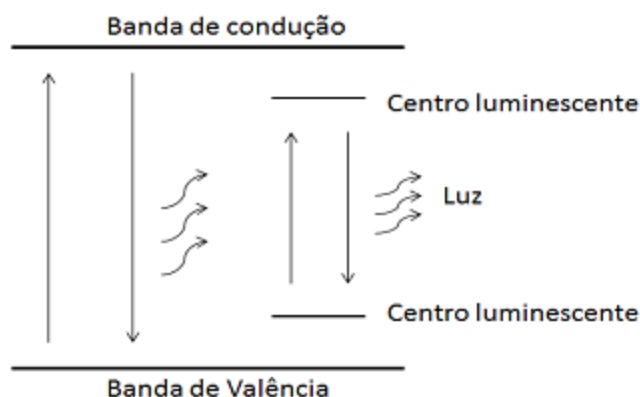


Figura 2.3. Estrutura de bandas para o processo radioluminescente.

Quando expostos a altas doses de radiação com fótons de energia acima do gap de energia os materiais luminescentes podem apresentar danos criados pela radiação incidente. Normalmente esses danos fazem com que o material mude de coloração apresentando uma região mais escura que geralmente atenuam a intensidade da emissão luminescente. Essa redução na luminescência é comumente atribuída à formação de centros de cor que absorvem luz produzida na desexcitação do átomo. Essa atenuação também fornece indícios da presença de armadilhas no material. É possível reverter os danos, em alguns casos, com tratamento térmico ou ainda com luz ultravioleta.

2.6 Tempo de decaimento

Depois de excitado, os elétrons do material voltam ao estado de menor energia, decorrido certo tempo emitindo fótons ou via processos que envolvem a produção de fônons. Este fenômeno pode envolver, além do decaimento da excitação e desexcitação do elétron, processos de transferência de energia na rede cristalina – íon luminescente, processo de armadilhamento de cargas entre outros. Assim, a depender do tempo em que ocorre a desexcitação o processo luminescente pode ser classificado em fluorescência ou fosforescência. O conhecimento do tempo de desexcitação do sistema fornece, portanto, evidências do mecanismo principal envolvido no processo luminescente.

As transições $5d^1 4f^{n-1} \rightarrow 4f^n$ nos íons terras raras, por exemplo, são transições permitidas com tempos da ordem de nanossegundos. Já as transições $4f \rightarrow 4f$ são transições

“proibidas” e portanto são responsáveis por luminescência que perduram por tempos maiores [Cotton, 2006].

3 Metodologia

3.1 Apresentação

Nesta etapa do trabalho foram produzidas amostras de CaAl_2O_4 pura e dopadas com íons terras raras, utilizando a rota de produção sol gel proteico. Estes materiais foram submetidos a técnicas de caracterização estrutural (DTA/TG, DRX, MEV) e ópticas (PL, RL, AO, XEOL). Os experimentos foram realizados no Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (LPCM-UFS), Laboratório Nacional de Luz síncrotron (LNLS) e Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano-UFS). A Figura 3.1 apresenta o fluxograma geral do projeto incluindo todo conjunto de técnicas utilizadas.

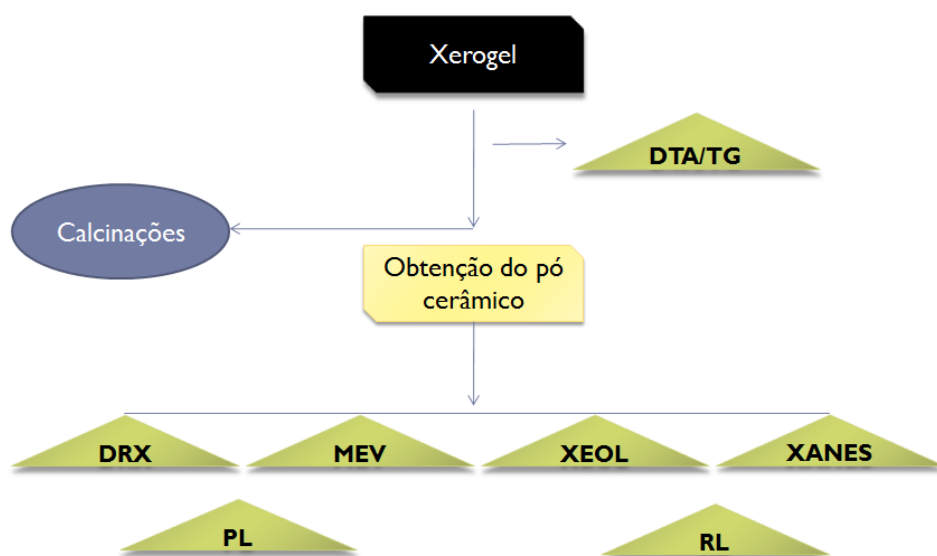


Figura 3.1. Fluxograma do trabalho apresentando as técnicas utilizadas na caracterização do material.

Depois de preparado o xerogel, procedeu-se a análise de DTA/TG e a partir daí o material foi calcinado em temperaturas próximas àquelas obtidas da análise dos dados de DTA/TG. Diferentes tempos de calcinação foram testados. Nesse processo o xerogel passava

a ser um pó branco e fino. Em seguida o material já calcinado foi levado ao difratômetro de raios X para verificação das fases cristalinas presentes na amostra.

Encontrada a melhor condição de obtenção para a fase cristalina desejada do material, o procedimento foi repetido algumas vezes para confirmar a reprodutibilidade do método. Em seguida as amostras eram analisadas por MEV e via técnicas de caracterização óptica, fotoluminescência (PL), radioluminescência usual (RL) e excitada com raios X monocromático (XEOL), e tempo de vida do decaimento das transições radiativas.

3.2 Sol Gel Protéico

O método Sol Gel proteico que faz uso da água de coco como solvente de partida foi desenvolvido em 1998, pelo Professor Marcelo Macêdo [Macêdo, 1998], no qual a água de coco é utilizada em substituição aos alcoóxidos convencionais (Figura 3.2). O sucesso nessa substituição deve-se principalmente ao fato da água de coco possuir em sua composição certa quantidade de aminoácidos que são responsáveis por ancorar os íons metálicos liberados na solução depois da hidrólise sofrida pelos reagentes quando entram em contato com a água de coco.

Os aminoácidos são estruturas que formam cadeias entre si, e essas por sua vez combinam-se por meio de ligações peptídicas entre os grupos carboxila e amina formando estruturas denominadas proteínas.

Na água de coco os principais aminoácidos presentes são a alanina, arginina, cisteína e serina [Silva, 2002] que entre outros atendem a necessidade do processo sol gel proteico, tendo caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com uma base quanto com um ácido e podem sofrer polimerização e conseqüentemente formar sóis e géis [Macêdo, 1998].

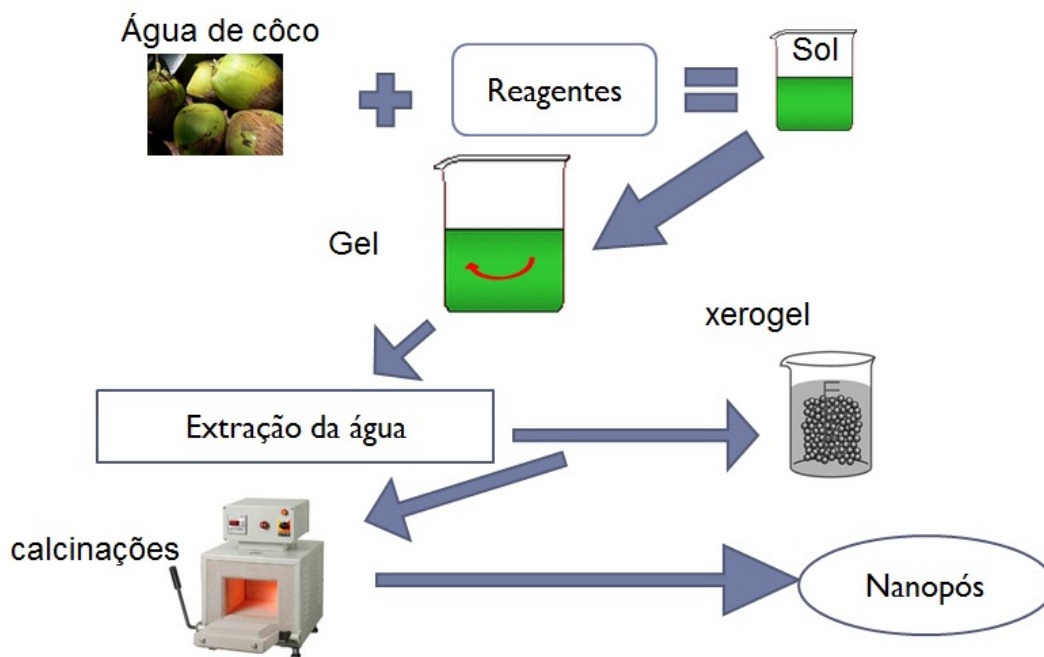


Figura 3.2. Esquema geral do método sol gel protéico.

A composição da água de coco pode variar dependendo de alguns fatores como, por exemplo, o tipo de solo em que a planta está enraizada define quais os nutrientes que estão disponíveis na “dieta” do fruto, assim como, a região e a época do ano. Meneses (2003), define uma composição média , na qual pode se ter ideia dos elementos presentes na água de coco, bem como da porcentagem de cada um deles. [Ver Tabela 3.1]

Tabela 3.1. Composição média da água de coco

Carboidratos	4790-5500 mg
Potássio	147-312 mg
Cloro	20-183 mg
Lipídios	20-50 mg
Sódio	10.5-25 mg
Cálcio	5-24 mg
Magnésio	4.5-30 mg
Fósforo	0.4-37 mg
Ferro	0.3-0.6 mg

Quando os reagentes de partida, normalmente sais dos metais de interesse (nitratos ou cloretos), são adicionados à água de coco estes sofrem hidrólise e assim os íons são liberados para reagirem com os grupos amina (NH_2) e carboxila (COOH). Como mostra a Figura 3.3, a

alanina e a cisteína, principalmente, possuem oxigênio carregado negativamente podendo então se ligar quimicamente aos cátions metálicos formando o que é chamado de sol. Dessas ligações formam-se grandes cadeias poliméricas nas quais as partículas formam uma rede contínua, essa fase é denominada gel.

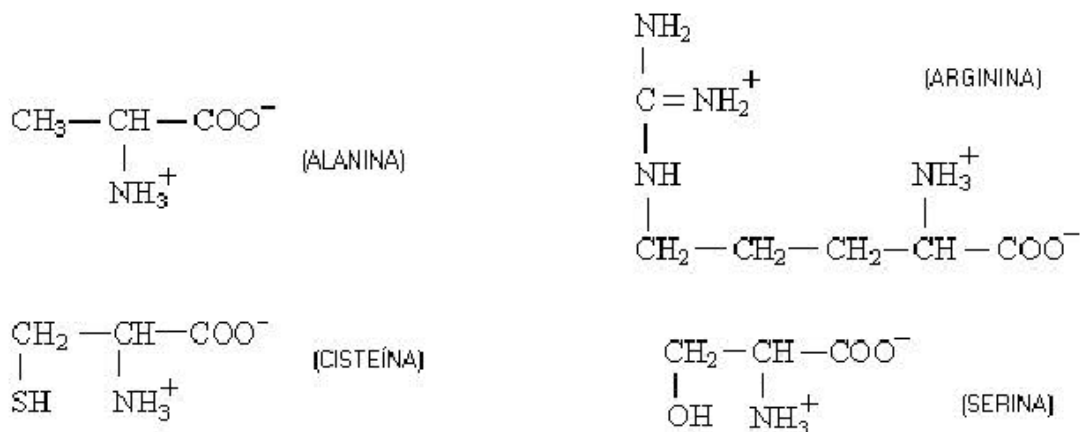


Figura 3.3. Principais aminoácidos presentes na água de coco.

Um possível mecanismo de como ocorrem as ligações é apresentado por Texeira, [Texeira, 2010] mostrado na Figura 3.4, onde uma molécula de nitrato de cálcio se dissocia no ambiente aquoso e o cátion metálico se liga a um aminoácido, no caso do exemplo, a alanina.

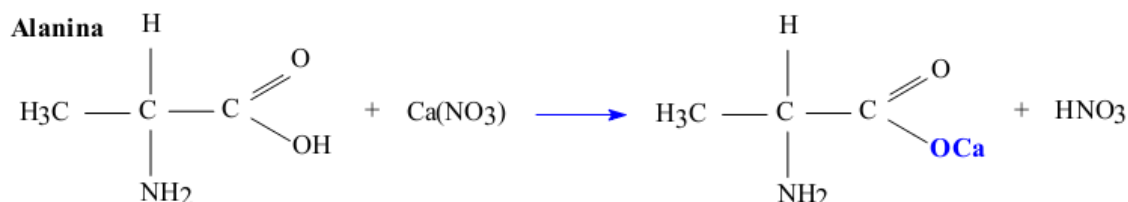


Figura 3.4. Provável reação que ocorre no processo sol gel protéico.

3.3 Produção das amostras

A rota sol gel proteico, como já dito anteriormente, foi o método utilizado para a produção das amostras estudadas neste trabalho. Foram usados como reagentes de partida os nitratos de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e a água de coco como solvente. As amostras foram produzidas no Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

De início foram calculadas as quantidades de massa presente em 1mol de cada reagente com base na massa molar do composto, e depois pesados de acordo com o cálculo e

proporção estequiométrica da reação química desejada. Em seguida os reagentes foram misturados e dissolvidos em 40 ml do solvente (água de coco), e agitados manualmente até a dissolução completa dos reagentes, mantendo uma concentração de 0,25mol/l.

Na produção do material dopado foram utilizados nitratos de európio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 99,99%, cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), 99,9%, disprósio ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 99,9% e neodímio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A dopagem foi realizada calculando-se a quantidade necessária de reagente para se ter substituição em relação ao Ca em uma percentagem total de 3% de forma a ter ao final os sistemas $(\text{Ca}_{(1-x)}\text{RE}_x)\text{Al}_2\text{O}_4$, com $x=0,03$, e $(\text{Ca}_{(1-x-y)}\text{RE}_x\text{RE}'_y)\text{Al}_2\text{O}_4$, com $y+x=0,03$, e RE, RE'=Eu, Dy, Ce e Nd.

Com base no que foi discutido na sessão anterior, espera-se que os íons metálicos inicialmente livres na solução, se ancorem nos aminoácidos. Estes, por sua vez, iniciam a polimerização parcial, formando o sol. A partir daí ocorre a formação de cadeias poliméricas rígidas formando um material com textura gelatinosa, chamado de gel. Após estas etapas o material foi levado a uma estufa na qual permaneceu por 24h para extração (secagem) da água para a obtenção do xerogel.

O xerogel foi em seguida usado para as medidas usando as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG). Essas técnicas permitem determinar as melhores condições de temperatura para o tratamento térmico ao qual a amostra deveria ser submetida para a obtenção do material desejado.

3.4 DTA/TG

Os métodos termo analíticos começaram a ser inventados no final do Século XIX. O monitoramento de propriedades físicas e/ou químicas de determinada substância ou de seus produtos de reação pode ser realizado utilizando-se de técnicas de análise térmica em função do tempo ou temperatura. Isso pode ser feito submetendo a amostra a uma atmosfera específica e um programa térmico controlado. Existe uma variedade de métodos que se diferem nos programas de temperaturas e pela a propriedade que se quer monitorar. Nesse trabalho foram utilizadas a análise térmica diferencial e análise termogravimétrica [Beninca, 2008].

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) é uma técnica que fornece a dependência da massa da amostra com a temperatura e/ou tempo (Figura 3.5), sendo que a massa é comparada com uma referência inerte sob as mesmas condições durante o programa de aquecimento ou resfriamento a uma taxa constante A referência é localizada próxima a

amostra para garantir que estejam sujeitas as mesmas mudanças de ambiente [Ver Figura 3.6]. As principais propriedades medidas com essa técnica são evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e absorção e dessorção de gás. [Wendhausen, 2002] [Rezende, 2011].

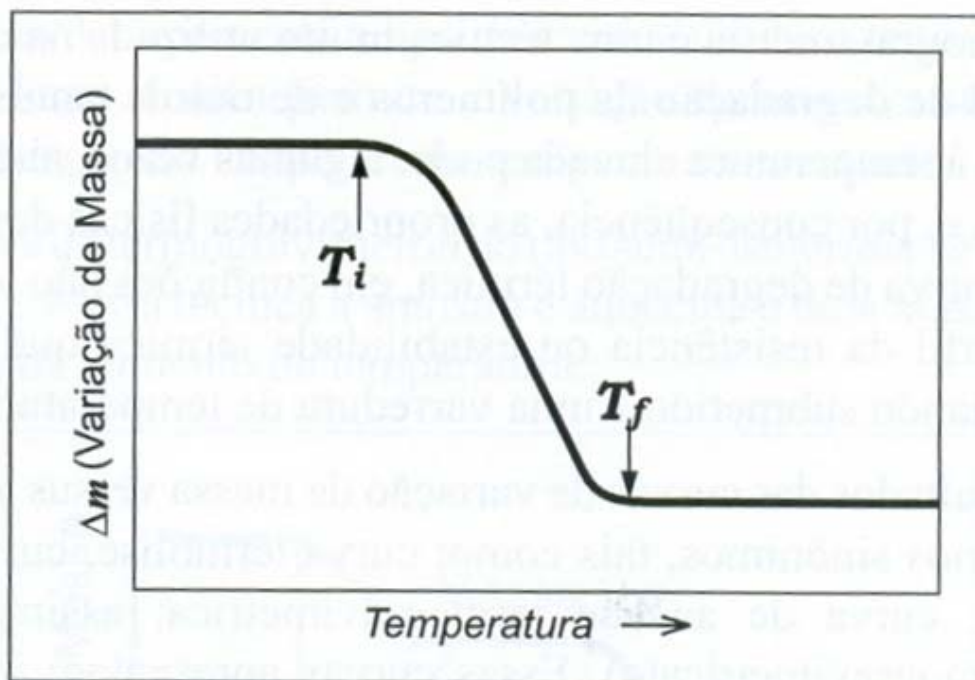


Figura 3.5. Curva característica de TG.

Uma termobalança de elevada sensibilidade é utilizada nas medidas de TG, sendo que este instrumento realiza pesagem continuamente enquanto o programa de controle está ativo. Essas balanças são constituídas basicamente de um forno, balança registradora, suporte de amostra com sensor de temperatura, programador da temperatura, sistema registrador e controle da atmosfera do forno [Beninca, 2008]. Das curvas fornecidas por esse arranjo experimental podem ser extraídas informações relativas à composição, estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado [Ionashiro, 2005].

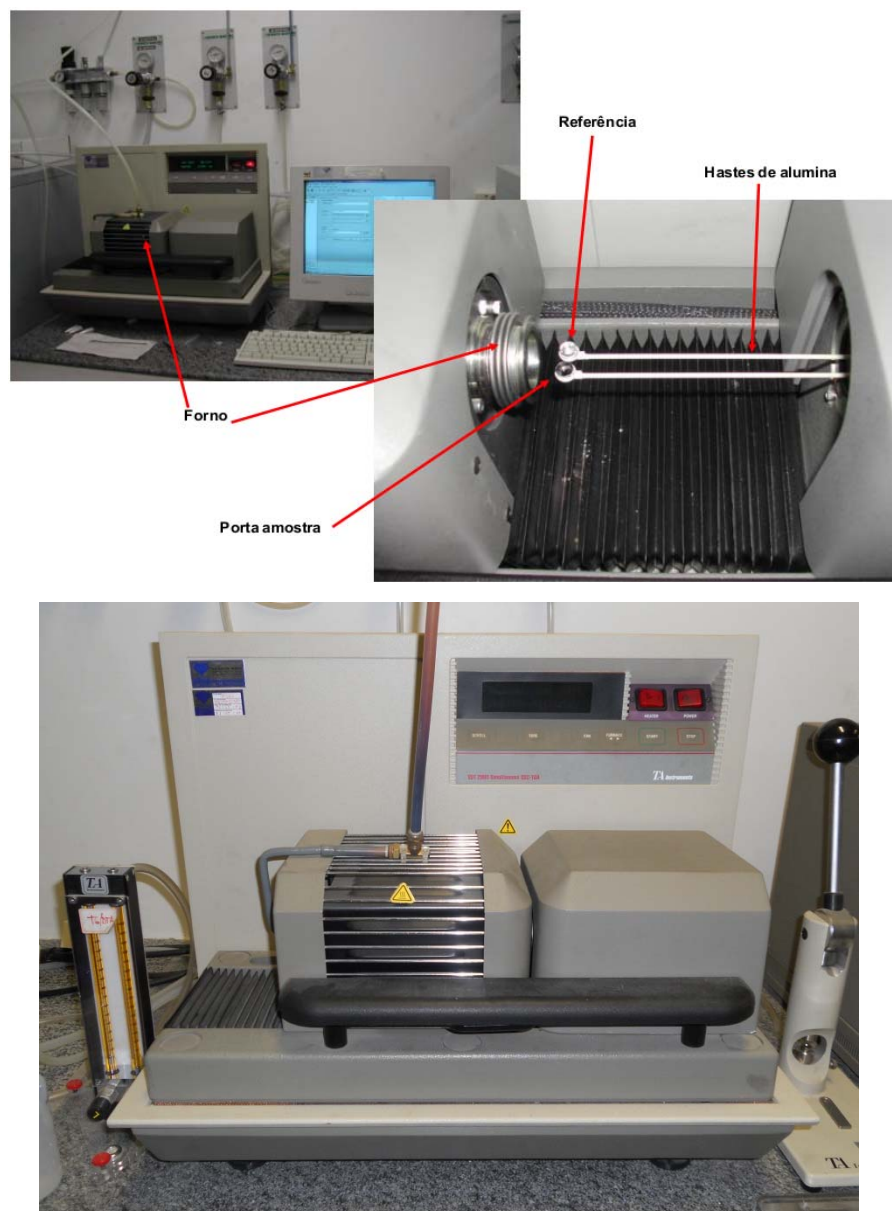


Figura 3.6. Fotografia do aparelho usado na análise de DTA/TG, na qual são observados forno, porta-amostra e hastes de alumina que funcionam como balança nas medidas de TG.

Na análise térmica diferencial (DTA), uma das técnicas termo analíticas mais usadas, é registrada a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência, termicamente estável, medida em função da temperatura do programa térmico (Figura 3.7). Sob o mesmo ciclo térmico as temperaturas se mantêm iguais até que aconteça algum fenômeno que libere (exotérmico) ou absorva (endotérmico) calor, como por exemplo, fusão, cristalização e combustão [Acchar, 2006].

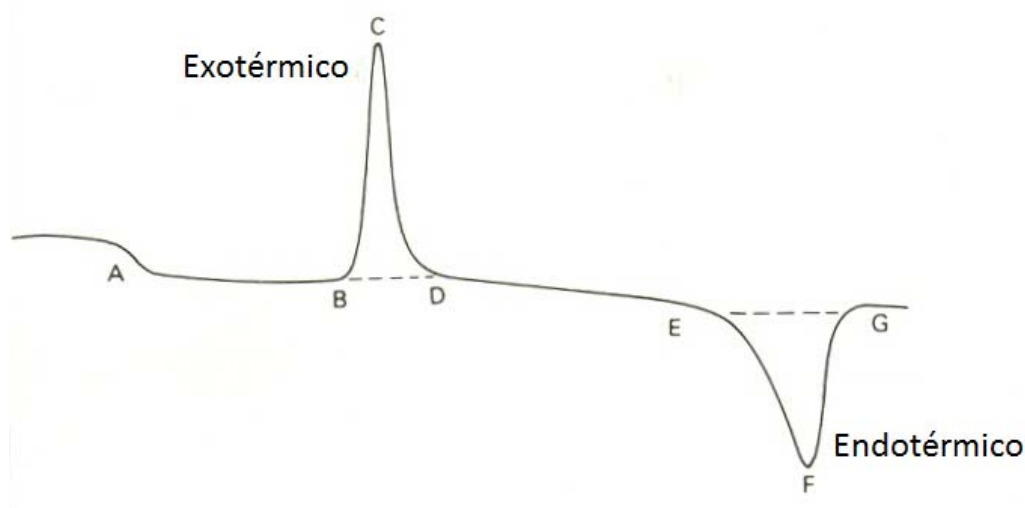


Figura 3.7. Exemplo de uma curva característica de DTA.

Alguns pontos importantes são destacados na Figura 3.7, podendo ser observado que, para o pico exotérmico BCD, até atingir o ponto B da curva, o fluxo de calor que atinge os termopares tanto da amostra quanto da referência é igual, sendo $\Delta T=0$. A partir do ponto B, a reação se inicia e a amostra passa a emitir calor para sua vizinhança de modo que o seu termopar registra uma temperatura maior que o da referência. Esta diferença prossegue até atingir um máximo no ponto C que corresponde ao instante em que a velocidade de emissão de calor por parte da amostra se iguala a velocidade do fluxo térmico diferencial na amostra. A partir daí a emissão começa a diminuir rapidamente de modo que em algum ponto entre C e D a reação termina. Por conta da dificuldade em determinar com exatidão o ponto final da reação, os pontos B e D são adotados como limites inicial e final da reação. Da mesma forma acontece para os pico endotérmico EFG, só que, ao invés da amostra emitir calor, ela absorve.

As medidas de DTA/TG foram realizadas usando um equipamento modelo SDT 2960 da TA *instruments*, num intervalo de 25° à 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera de ar sintético com fluxo de 100ml/min.

3.5 Difração de raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos na faixa de nanômetros. Viajam na velocidade da luz, no vácuo, em linha reta e dependendo do seu comprimento de onda, os fótons tem energia suficiente para atravessar sólidos de diferentes espessuras, a depender da composição química do sólido. Sua descoberta é atribuída à Röntgen. [Michael, *et al.*, 2007]

Os raios X são produzidos geralmente por dois diferentes métodos. Um das formas é através do processo de se acelerar ou desacelerar uma partícula carregada, que pode ser feito submetendo-a a um campo variável, elétrico ou magnético, que causará oscilações na partícula que emitirá na mesma frequência da oscilação do campo, ou ainda, criando um feixe de elétrons de alta energia e então forçá-los a uma parada abrupta, eles então emitiriam toda sua energia em forma de raios X ou pelo menos parte dela. Para o primeiro, seria necessário fazer as partículas oscilarem em uma frequência muito alta, aproximadamente 10^{18}Hz , o que dificulta a utilização desta técnica [Michael, *et al.*, 2007].

A segunda forma de serem produzidos é quando ocorre a excitação de elétrons do átomo, a buraco gerado é imediatamente preenchido por algum elétron de camadas mais externas e ao decair de um estado menos ligado para um mais ligado, o excesso de energia é liberado por meio de radiação eletromagnética, cuja energia é igual à diferença de energia entre os estados inicial e final, estes são chamados de raios X característicos.

Os chamados de tubos de raios X consistem em gerar ondas eletromagnéticas a partir de impactos de elétrons de alta energia com um alvo metálico, que deve ser resfriado porque boa parte da energia cinética dos elétrons acelerados é convertida em calor quando são desacelerados rapidamente durante o impacto com um alvo metálico. Nos tubos de raios X tanto a radiação de freamento quanto os raios X característicos são produzidos.

Já a produção de raios X utilizando fonte de síncrotron é uma técnica mais avançada na qual, elétrons de alta energia são confinados num anel de armazenamento e quando eles são acelerados nos dipolos magnéticos, para que se movam numa orbita circular, eles emitem radiação [Pecharsky, *et al.*, 2009].

O uso de raios X na cristalografia iniciou-se com Laue em 1912, quando este cientista esteve discutindo aspectos de propagação da luz. Ele se interessou pelo modelo teórico para os cristais que estava sendo desenvolvido pelo estudante de doutorado P. P. Ewald, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Laue sabia, a partir dos experimentos de Röntgen, que o comprimento de onda dos raios X era dessa mesma ordem, logo haveria possibilidade de utilizar um cristal para realizar difração de raios X.

O comprimento de onda de raios X mais usado em cristalografia é na faixa de aproximadamente 0,5 e 2,5 Angstrons (Figura 3.8), na mesma ordem de magnitude das distâncias inter-atômicas observadas em sistemas cristalinos orgânicos e inorgânicos.

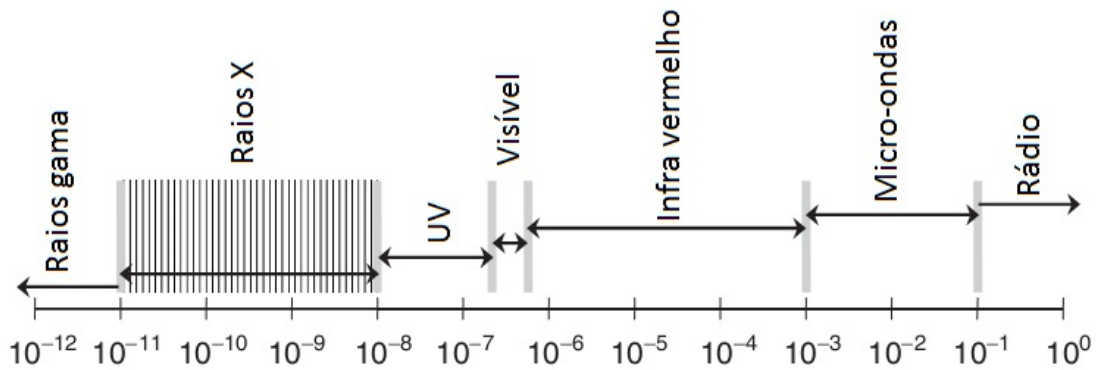


Figura 3.8. Espectro eletromagnético.

Ao estudar experimentos com tubos catódicos, o físico alemão Röntgen em 1895, descobriu certa radiação que depois de alguns anos viria a ser chamada de raios x, por ter natureza até então desconhecida. Ele então começou a investigar essa radiação e percebeu algumas propriedades como, por exemplo, propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos, etc.

Apesar das descobertas feitas por Röntgen, só 17 anos depois W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam uma relação deduzindo em termos de camadas ou planos de átomos que se comportam como planos refletindo, nos quais o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, sendo que as emissões são mais intensas quando o caminho entre as reflexões de planos sucessivos em uma família é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa teoria pode ser descrita por uma expressão simples, que é conhecida como lei de Bragg [Will, 2006.][Hammond, 2009].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda, d o espaçamento entre os planos da estrutura cristalina, θ o Ângulo de Bragg, dado pela metade do ângulo entre o feixe incidente e o refletido.

A distância d que separa os planos em um sólido cristalino pode ser vista no esquema (Figura 3.9) representando a interação de um feixe com um sólido cristalino. Tais planos são caracterizados pelos índices de Miller e representados por três números inteiros hkl .

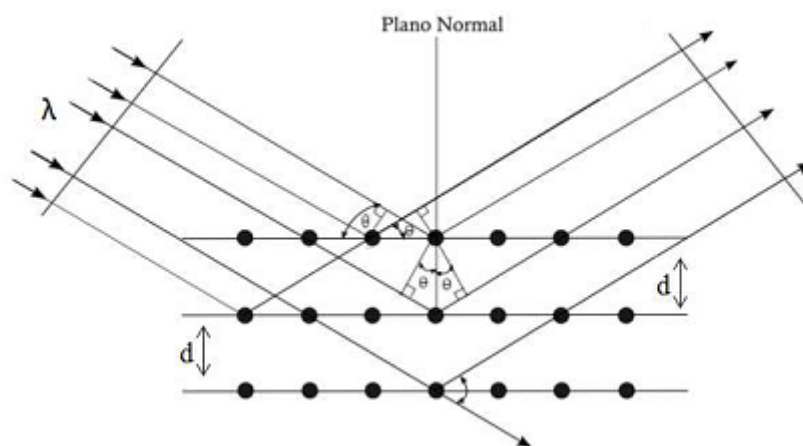


Figura 3.9. Representação geométrica dos feixes de raios X incidentes e difratados por planos atômicos em um cristal.

Um padrão de difração do pó de um material cristalino é normalmente composto por um conjunto de picos de reflexão individual, no qual cada um deles está associado, via lei de Bragg, a distância entre determinados planos cristalinos e tem características próprias e “independentes”, ou seja, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado. A partir dos picos de difração é possível identificar o composto cristalino, bem como, a distância interplanar referente a cada pico, ou ainda obter alguns dados baseando-se na intensidade, posição, largura e a área integrada dos picos, que podem fornecer informações importantes sobre cristalinidade, distribuição dos átomos, estado de deformação da rede, tamanho aparente de cristalito.

As medidas de difração por raios X foram realizadas com as amostras na forma de pó no LPCM-UFS em aparelho Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, no modo de varredura contínua e step scan, à temperatura ambiente, usando radiação Cu α ($\lambda=1,5406$ Å), operando no regime 40 KV/40 mA, num intervalo, 2θ , de 10° a 80° .

Os padrões de difração de diferentes compostos que eventualmente poderiam estar presentes nas amostras foram obtidos do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), disponível para acesso on-line do Portal da Pesquisa, assinado pela CAPES. Para a análise quantitativa e qualitativa dos resultados de DRX, foi utilizado, o método Rietveld que pode ser visto com maior detalhe na referência Young, 1995.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para conseguir informações sobre a forma, tamanho médio e disposição das partículas do material comumente usa-se técnicas de microscopias em que as emissões decorrentes da interação do feixe de elétrons com o material são detectadas. Essas emissões podem ser elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons [Rezende, 2011]. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc. Como o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia e sabendo que a energia pode ser comunicada a uma partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador, é possível produzir, com uma voltagem suficientemente grande, elétrons com comprimentos de onda extremamente curto e, portanto, com poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação. Além disso, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, favorecendo a formação da imagem. Portanto, os elétrons possuem as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução [Dedavid *et al.*, 2007].

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, pois a medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com a variação da superfície. Os elétrons secundários são responsáveis por fornecer a imagem de topografia da superfície da amostra e os retroespalhados fornecem imagens característica de variação de composição [Maliska].

O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa, como fonte de elétrons, um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo e em seguida é focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas [Ver] [Goodhew *et al.*, 2001].

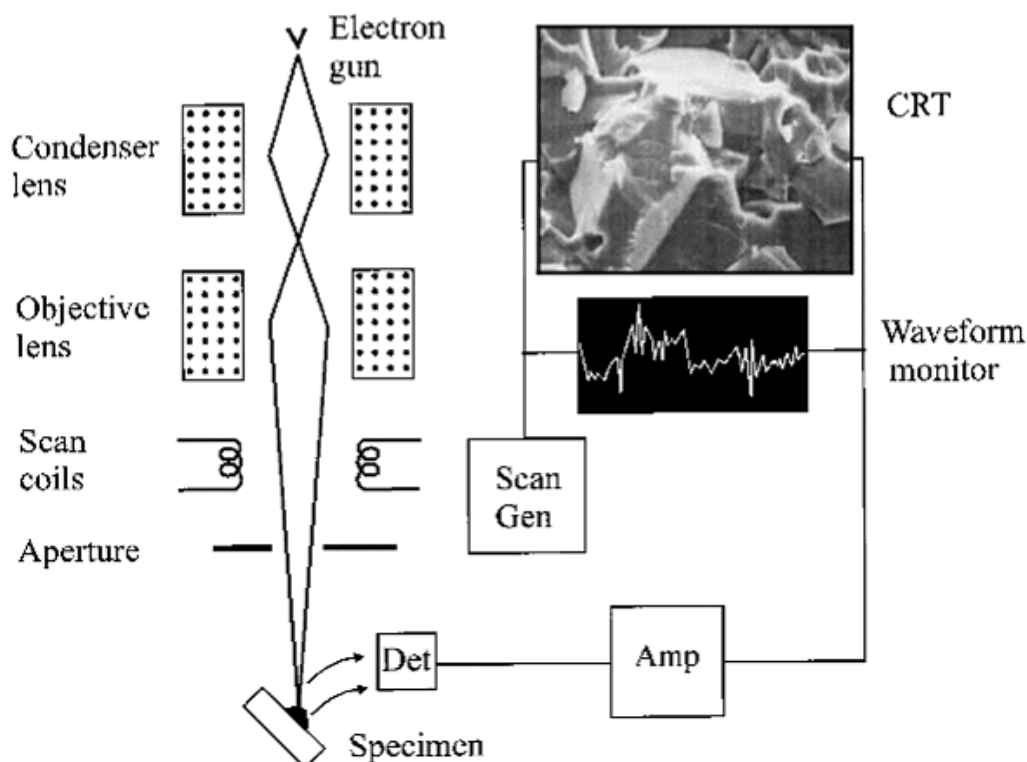


Figure 5.2 Schematic diagram showing the main components of a scanning electron microscope.

Figura 3.10. Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [Dedavid *et al.*, 2007].

Os parâmetros mais influentes na resolução da imagem em uma microscopia eletrônica de varredura são a tensão de aceleração utilizada, pois quanto maior a tensão menor será o comprimento de onda do elétron aumentando consequentemente seu poder de penetração no material, também a distância de trabalho, sendo que quanto menor a distância melhor será a resolução, e por fim a corrente da sonda que quanto maior, aumentará o diâmetro do feixe [Dedavid *et al.*, 2007]. Esses parâmetros são otimizados de forma a fornecer a melhor imagem possível.

O detector utilizado depende do que se quer observar sobre a característica da amostra como, por exemplo, composição, superfície, tamanho, entre outros [Montes, 2009].

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas utilizadas com este propósito. Para tanto as amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram preparadas colocando-as em suspensão no álcool isopropílico com o auxílio de um ultra-son de ponta, e certa quantidade dessa suspensão foi gotejada com auxílio de um micropipetador comercial, sobre a superfície polida de um disco de grafite, usado como porta amostra.

Como o nome sugere, a microscopia eletrônica utiliza um fino feixe de elétrons irradiando o material e do resultado da interação dos elétrons com a superfície da amostra ocorrem as emissões supracitadas, que são detectadas e analisadas.

As medidas foram realizadas com diversas resoluções, variando a ampliação entre 15000 a 300000 vezes. Para a preparação das amostras foram utilizados 4 mg do material diluído em 10 ml de álcool isopropílico e agito em um ultrassom de ponta por 10 minutos. Essa solução foi gotejada.

O aparelho utilizado para as imagens de MEV foi o um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-7500F, que possui magnificação de 25 a um milhão de vezes, instalado no Centro Multiusuário de Nanomateriais (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

3.7 Fotoluminescência

Como foi visto na seção 2, a fotoluminescência é um fenômeno em que o material emite luz ao ser estimulado por fótons geralmente de baixa energia variando do ultravioleta próximo, passa pelo visível e vai até o infravermelho próximo.

Para analisar a resposta do material devido à interação com a radiação utilizou-se a espectroscopia de fluorescência UV-VIS. Tal radiação incide sobre o material excitando elétrons, que absorvem essa energia e migram da banda de valência para a banda de condução. Essa transição ocorre quando a energia do fóton absorvido é maior ou igual a energia do GAP do material. Outros processos de absorção podem ocorrer em energias menores do que a energia de GAP do material, desde que, o sólido em estudo tenha centros opticamente ativos que possuam estados de energia dentro do GAP óptico do material. Estes centros opticamente ativos são geralmente íons dopantes ou centros de cor.

Os elétrons, excitados pela radiação incidente, relaxam para os níveis mais baixos da banda de condução através de processos não radiativos. A saída do elétron da banda de valência deixa um buraco, que é promovido até ao topo dessa banda por meio de processos de relaxação. A recombinação do par elétron-buraco criado acontece emitindo fótons característicos da diferença de energia entre eles. A Figura 3.11 mostra o aparelho utilizado para as medidas de PL.



Figura 3.11. Espectrofluorímetro Iss PC1.

Para realizar as medidas de fotoluminescência na região do UV-VIS foram utilizados um espectrofluorímetro ISS PC1 com lâmpada de Xenônio de 300 W, fenda de 1 mm e um espectrômetro HR2000 da Ocean Optics com fenda de 25 μm que converte o sinal captado em pulso elétrico que é processado pelo computador e mostrado numa interface gráfica. O espectrofluorímetro é um aparelho que possui uma fonte de excitação e um conjunto de monocromadores que permitem a seleção do comprimento de onda escolhido para excitar a amostra. Primeiramente o espectrofluorímetro foi calibrado e a partir daí iniciou-se as medidas variando o comprimento de onda de excitação começando em 200 nm estendendo até 400nm em intervalos de 5 nm e 2,5 nm na região das emissões mais intensas.

As intensidades de todos os espectros foram corrigidas levando-se em conta a intensidade I_0 da luz de excitação nos diferentes comprimentos de onda. Isso é feito dividindo os valores de intensidade obtidos, no experimento, pela intensidade da lâmpada para o comprimento de onda correspondente.

3.8 Radioluminescência (RL)

Como foi dito no segundo capítulo dessa dissertação, a radioluminescência consiste na luminescência gerada quando a amostra é excitada a partir de uma fonte de radiação ionizante policromática, como os raios X, raios. O processo de radioluminescência pode ser dividido

em três etapas: primeiro a conversão de energia de radiação ou partículas incidentes em um grande número de pares elétrons-buracos, o segundo é a transferência da energia gerada da recombinação de um par elétron-buraco para íons luminescentes e terceiro o processo de emissão, no qual o íon luminescente libera um fóton, passando do estado excitado para o fundamental [Blasse, 1994].

Diferente da fotoluminescência essa técnica utiliza radiação de altas energias, conseguindo assim excitar elétrons das camadas mais internas dos átomos para níveis mais energéticos, e, quando acontece a recombinação do par elétron – buraco, a energia excita o íon luminescente e esse ao retornar ao estado fundamental emite luz. Essa emissão de luz decorrente de excitação por raios X é chamada de radioluminescência (RL) e os materiais que apresentam essa característica são chamados radioluminescentes, dos quais a luz emitida é detectada por fotomultiplicadoras ou fotodiodos e convertidos em sinais elétricos [Montes, 2009].

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, captando os espectros de emissão em função da dose de radiação a que a amostra era submetida utilizando como fonte de radiação o mesmo difratômetro Rigaku Ultima RINT 2000PC usado nas medidas de DRX, o ângulo de incidência do tubo em relação a amostra foi otimizado para uma maior eficiência de detecção do sinal medido e fixado em 90° [Figura 3.12], a taxa de dose na região da amostra e nesta geometria foi de 1,41 mGy/s.

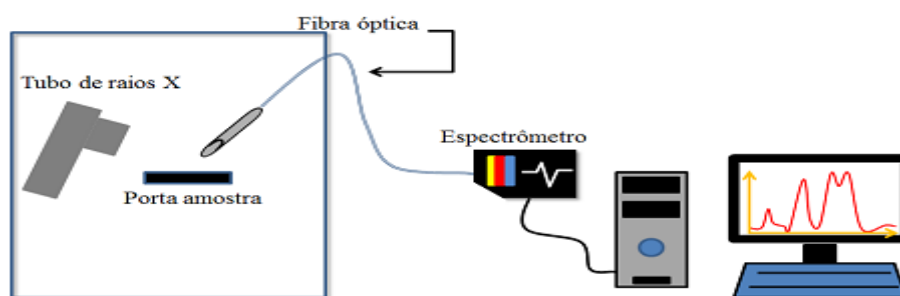


Figura 3.12. Esquema da montagem para medida de radioluminescência [Andrade, 2012].

Nessa técnica utilizou-se, para a obtenção do espectro emitido, uma fibra óptica ajustada próxima a amostra e acoplada a um espectrômetro HR 2000 da Ocean Optics, que possui um detector CCD com 2048 linhas, que possibilita a medida de um espectro de emissão completo entre 200 e 1100 nm, em tempos bem curtos. No caso das medidas de RL usamos 60000ms de tempo de integração do sinal do espectrômetro.

3.9 Absorção Óptica (A.O)

Quando um material é iluminado com radiação eletromagnética, algumas frequências são seletivamente absorvidas, sendo que essa radiação fornece energia para átomos, íons ou moléculas promovendo seus elétrons para estados excitados.

Técnicas de absorção óptica são geralmente utilizadas para obter informações sobre a estrutura de bandas de um material, pois nesse processo a frequência da luz incidente é próxima a frequência de vibração dos modos normais do material, consequentemente causa uma variação no modo de vibração característico da amostra. Essa variação tem dependência com as características do material absorvedor, variando se ele é um semicondutor, isolante ou condutor, devido à diferença de energia entre a banda de valência e condução (GAP).

A absorção óptica de materiais não transparentes pode ser obtida, de forma indireta, via medida de reflectância difusa, assumindo que toda luz incidente sobre a amostra é refletida ou absorvida na superfície do material. Pode-se então extrair daí a absorbância do material através da seguinte relação, na qual $R(\lambda)$ é a reflectância em percentagem [Blasse, 1994].

$$A(\lambda) = -\log \left[\frac{\%R(\lambda)}{100} \right] \quad (3.10)$$

Neste trabalho as medidas de absorção foram feitas utilizando uma configuração experimental que consiste em comparar a reflexão da amostra com um “branco padrão” (o material produzido sem nenhum dopante) usado na referência, o qual deve ser próxima a 100% de reflexão na região espectral de interesse. Para tanto foi montado um esquema em uma fibra óptica bifurcada em forma de Y, em que um dos lados foi ligado a um espectrômetro Maya 2000 da Ocean Optics e o outro lado ligado a uma lâmpada halógena mais uma lâmpada de deutério (Micropac DH-2000) que produz um espectro policromático de 200 a 1000 nm, a ponta da fibra foi fixada em um tripé mantendo a altura fixa em relação a amostra e o padrão, que eram colocados em uma base sólida, pois foi percebido que mesmo a menor variação na altura entre padrão e amostra prejudicava drasticamente a medida.

Como amostra de referência foi utilizado CaAl_2O_4 puro, pois assim, foi possível medir a variação na absorbância por conta da inserção do dopante na matriz e a presença de defeitos induzidos pelo dopante. Para as medidas, as amostras foram preparadas depositando o pó sobre uma lâmina com uma cavidade, na qual o pó do material foi espalhado de forma a

ficar na mesma altura da lâmina, garantindo um padrão de reprodutibilidade e comparação entre diferentes amostras.

3.10 XEOL, XANES e EXAFS

Medidas de XEOL (X-Ray Excited Optical Luminescence) foram realizadas para o CaAlO dopado com Eu, Nd, Ce, e Dy. Esta técnica é um tipo de radioluminescência, que se difere da outra já citada neste capítulo por usar uma fonte de radiação monocromática. Assim, é possível definir energias discretas para excitar camadas internas de determinados elementos da matriz do material, que se deseja estudar as propriedades. A XEOL é então um tipo de RL no qual é possível medir o espectro de excitação da luminescência estimulada com raios X.

Foram realizadas ainda medidas de XANES e EXAFS simultâneas as medidas de XEOL, na linha XAFS-2 (X ray absorption fine structure) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em torno da borda LIII do Eu.

A espectroscopia de absorção de raios X (X-ray absorptions spectroscopy - XAS) pode ser dividida em 3 regiões, que levam em conta a energia de excitação (Figura 3.13). A primeira parte, denominada região de pré-borda que se refere às transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação. Essas só acontecem quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados e tem baixa probabilidade de acontecer e por esse motivo produzem pequenas oscilações no espectro de absorção.

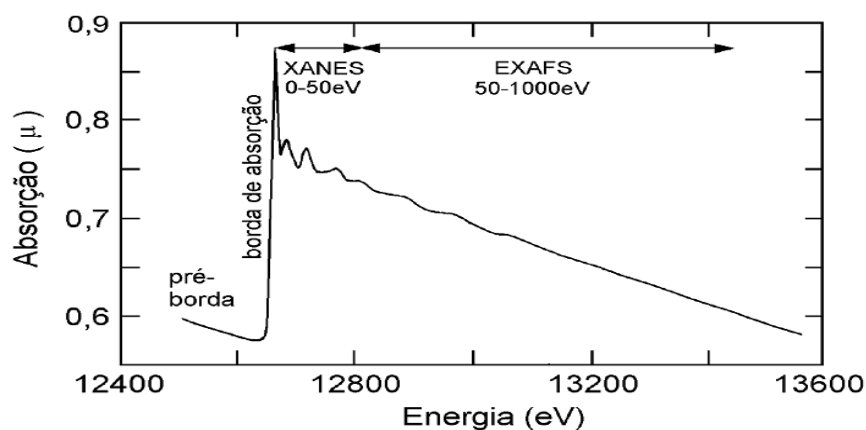


Figura 3.13. Espectro de absorção de raios X (borda K do Se) mostrando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS.

Na segunda região localiza-se a borda de absorção, onde ocorre um intenso aumento na absorção, pois a energia absorvida é capaz de retirar elétrons de uma camada interna do

absorvedor, ocorrendo transição para o estado do *continuum*, não localizado no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética.

A terceira e última região, chamada de pós-borda, é ainda dividida em mais duas, compreendendo a região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) até ~ 50 eV acima da borda de absorção e EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) de 50 eV em diante. A região de XANES contém informações estruturais a respeito do ambiente que o íon absorvedor ocupa em um material, e informações características do absorvedor. Já a região de EXAFS é utilizada para determinar as distâncias, o número de coordenação e das espécies dos átomos vizinhos do absorvedor. Para sistemas condensados, são observados oscilações após a borda de absorção e verifica-se uma suave queda na absorção até a próxima borda de absorção. Nessas oscilações a amplitude do sinal está relacionada ao número, tipo e arranjo dos átomos espalhadores ao redor do átomo absorvedor.

Para as medidas de EXAFS e XANES, foi utilizado o modo de detecção de fluorescência de raios X, já que o Eu é um dopante e está em pequena concentração na matriz cristalina. O sinal de XEOL era captado por uma fibra óptica, acoplada a um espectrômetro Maya2000 *ocean optics*, posicionada bem próxima à amostra de forma a captar toda emissão proveniente do material. O conjunto, amostra e fibra óptica, era localizado dentro de uma câmara escura desenvolvida pelo grupo para medidas simultâneas de XEOL, EXAFS e XANES.

4 Resultados e discussões

Serão apresentados nesse capítulo os resultados referentes à produção das amostras e das medidas de análise térmica e difratometria de raios X, mostrando a formação do material e as características estruturais, microscopia eletrônica de varredura, mostrando a morfologia das amostras, e medidas de foto e radioluminescência, caracterizando as propriedades ópticas dos materiais estudados.

Os resultados foram organizados de acordo com a técnica empregada no desenvolvimento do trabalho.

4.1 Produção das amostras

Foram produzidos aluminatos de cálcio, via sol gel proteico, na estequiometria (1:2;4), dopados com íon európio ($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$), cério ($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$) e codopado com európio e disprósio ($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$) [Ver Tabela 4.1]. Durante a preparação das amostras foram percebidas algumas mudanças na coloração e textura do material nas fases de produção.

Os xerogéis produzidos apresentavam aparência diferente a depender de qual dopante e da concentração usada, como pode ser visto na Figura 4.1. As fotografias mostram as diferenças na coloração das amostras. Com exceção da amostra dopada com 1% de Ce, que é escura, todas as demais apresentam-se na coloração branca a bege clara.





Figura 4.1. a) xerogel do CaAl_2O_4 puro, b) e c) CaAl_2O_4 , dopado com 1% e 3% de Ce respectivamente, d) CaAl_2O_4 dopado com 3% de Eu e e) CaAl_2O_4 co-dopado com 2% de Eu e 1% de Dy.

Embora as colorações dos xerogéis sejam diferentes, depois de calcinado os pós apresentam colorações brancas e muito semelhantes entre si.

Tabela 4.1. Amostras produzidas.

	Eu ³⁺	Ce ³⁺	Dy ³⁺
$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$	3mol%	—	—
$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$	2mol%	—	1mol%
$\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$	—	3mol%	—

4.2 Análise Térmica (DTA/TG)

As análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTA) foram usadas na etapa inicial da produção das amostras com o objetivo de auxiliar na escolha das melhores condições de síntese.

Para o xerogel de CaAl_2O_4 puro, foram realizadas medidas de DTA/TG para conhecimento da temperatura aproximada de cristalização do material, considerando que o dopante, como está em concentrações bem menores, não mudará essas características no material. A Figura 4.2 mostra as curvas obtidas e nela pode-se ver claramente que há um decréscimo acentuado da massa na região compreendida entre a temperatura ambiente e 180°C, que, provavelmente, estão relacionadas à perda de água ainda presente na amostra e a água adsorvida após a preparação do Xerogel e antes da medida.

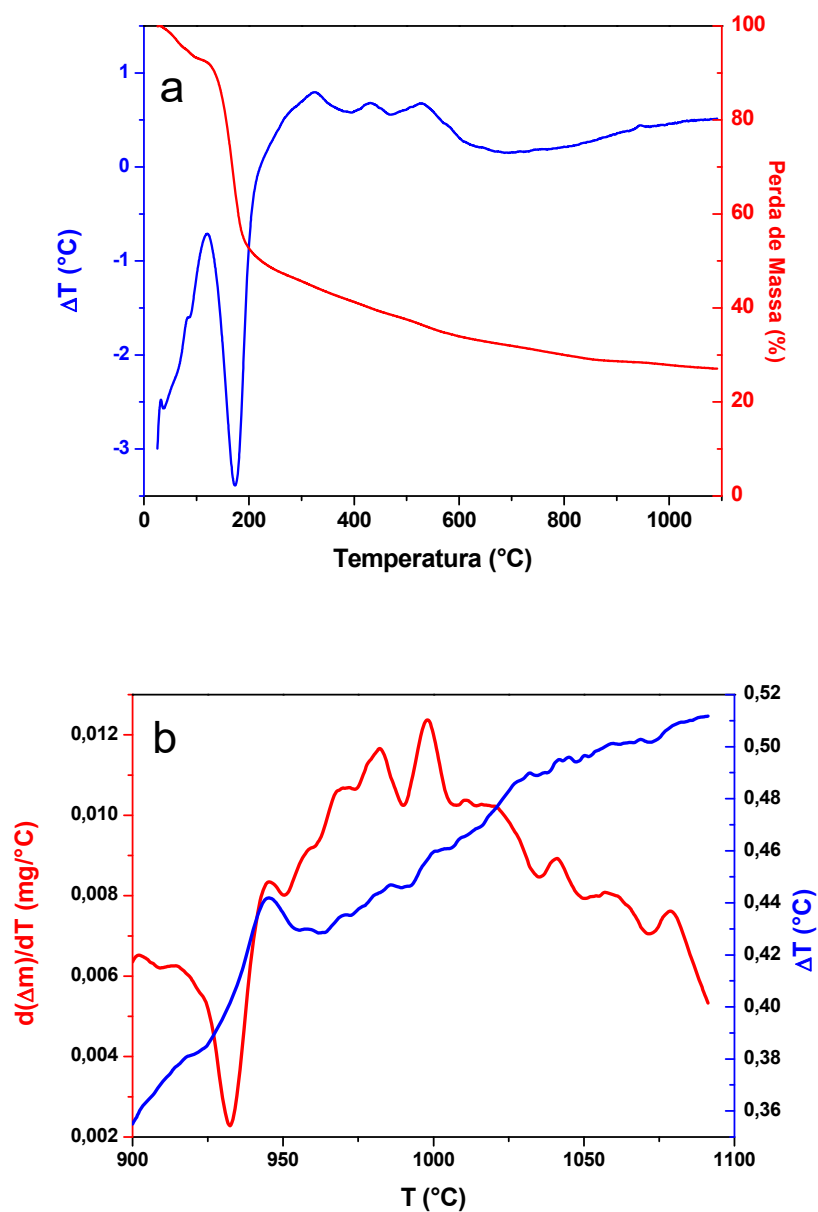


Figura 4.2. DTA/TG da amostra de CaAl_2O_4 pura.

É possível observar, na Figura 4.2a, dois picos endotérmicos em torno de 260 $^{\circ}\text{C}$ e 420 $^{\circ}\text{C}$, acompanhados de uma perda de massa aproximadamente linear provavelmente relacionada à combustão e degradação de materiais orgânicos constituintes da água de coco. Acima de 600 $^{\circ}\text{C}$ a perda de massa é mínima e os eventos térmicos diminuem consideravelmente, aparecendo somente um pico exotérmico no DTA em torno de 950 $^{\circ}\text{C}$ acompanhado de uma pequena mudança na derivada de perda de massa (ver Figura 4.2b), e que pode estar associado à cristalização do material.

4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Com base nos resultados de DTA/TG, as amostras foram calcinadas nas temperaturas próximas aos eventos térmicos associados a cristalização, em intervalos de 50°C iniciando em 900°C. O processo de calcinação começa com o xerogel sendo submetido a um processo de pré queima ou pré calcinação a 650°C com o objetivo de eliminar fases orgânicas. Em seguida, as amostras foram calcinadas seguindo programas térmicos com rampa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura desejada de calcinação e em seguida mantidos nesta temperatura por diferentes tempos de calcinação, variando de 60 minutos a 12 horas.

Depois da calcinação definitiva, essas foram levadas ao difratômetro para a investigação da formação das fases cristalinas durante a etapa de produção das amostras.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas para as amostras calcinadas a 900°C e 950°C, ambos por 2h, além dos padrões para as fases encontradas. Os resultados mostram que a fase cristalina desejada está presente no material desde as temperaturas de calcinação mais baixas, confirmando que o pico exotérmico está associado a eventos de cristalização, porém acompanhadas de outras fases como a fase hexagonal do CaAl_2O_4 , o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{S}$, sendo que o enxofre apresentado nessa última provavelmente tenha sido fornecido por algum composto da água de coco. Para a amostra calcinada a 900°C pode-se perceber uma grande percentagem da fase hexagonal do aluminato de cálcio na estequiometria (1:2:4), porém com alguns picos da fase monoclinica. Já para 950°C observa-se uma grande presença do $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ acompanhando as fases hexagonal e monoclinica do CaAl_2O_4 , sendo que a coexistência das fases hexagonal e monoclinica pode ser percebida mais claramente observando que o pico principal tem um alargamento, provavelmente, devido, à sobreposição dessas duas fases, já que o padrão de cada um deles tem o pico principal estreito e em posições semelhantes.

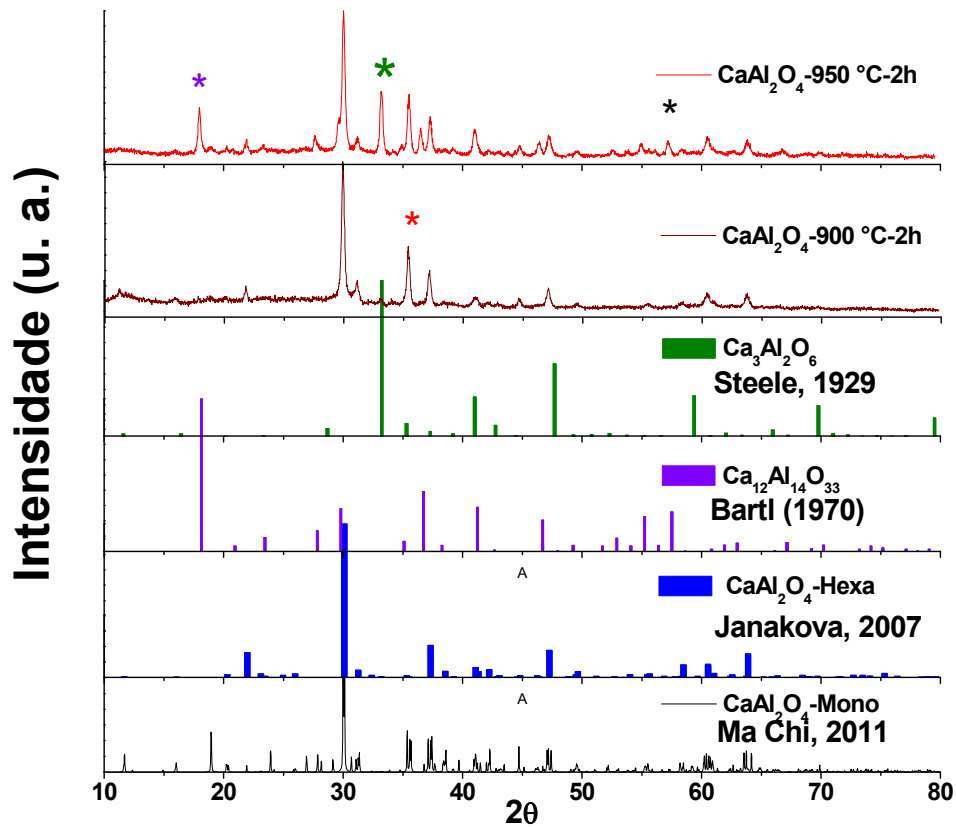


Figura 4.3. Difração de raios X para amostras calcinadas a 900 °C e 950 °C.

Para temperaturas até 1150 °C (Figura 4.3) ainda são observados picos das fases $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, porém para a temperatura de 1200 °C por 2h eles não aparecem e é obtida a fase monoclinica única (P 1 21/c1) do CaAl_2O_4 . Mantendo a temperatura em 1200 °C e aumentando o tempo de calcinação para 4h a fase única se mantém e para 6h a fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ volta a aparecer. Para 1300 °C obtêm-se novamente a fase única.

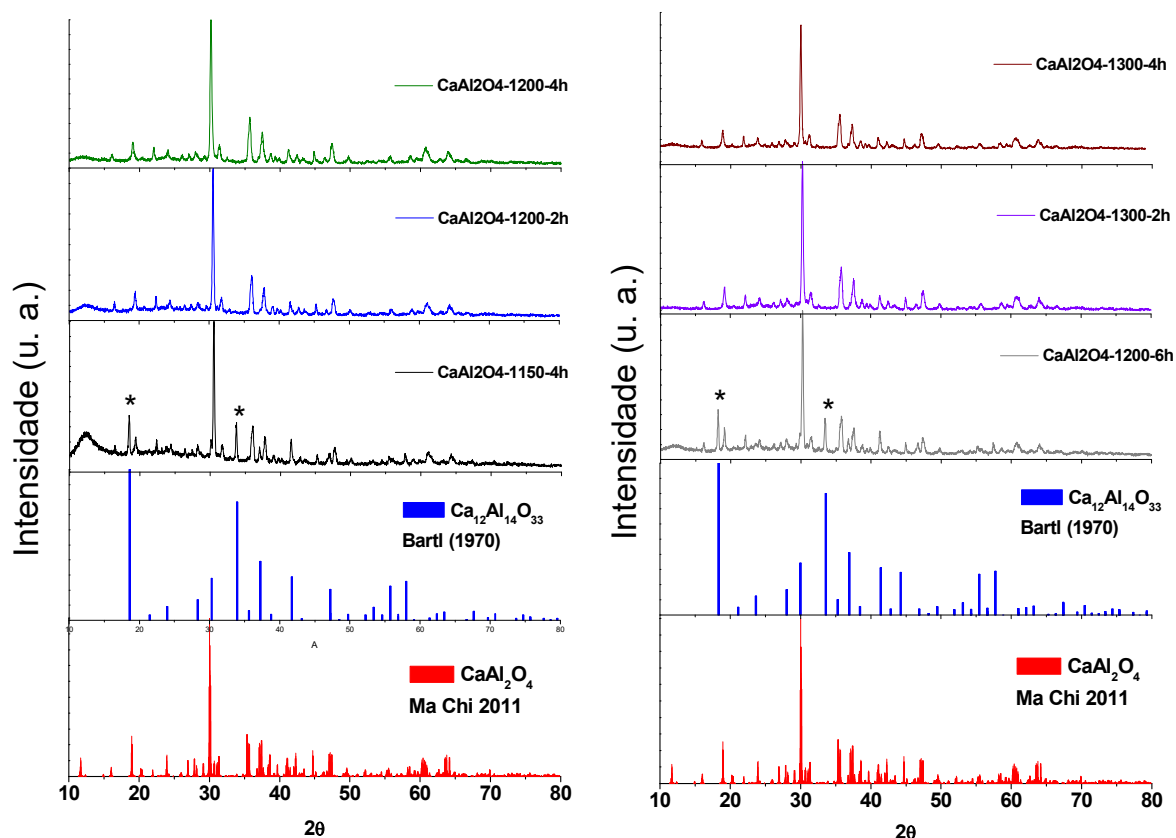


Figura 4.4. DRX para vários tempos e temperaturas.

Observando a Figura 4.4 pôde-se verificar que a maior porcentagem da fase monoclinica desejada foi apresentada pelas amostras calcinadas a temperatura de 1200 °C por 2h e 1300° por 2h. De posse desse resultado iniciou-se a preparação da amostra dopada com terras raras e foram realizadas novas medidas de DRX para garantir que a matriz cristalina não mudou devido à presença do dopante.

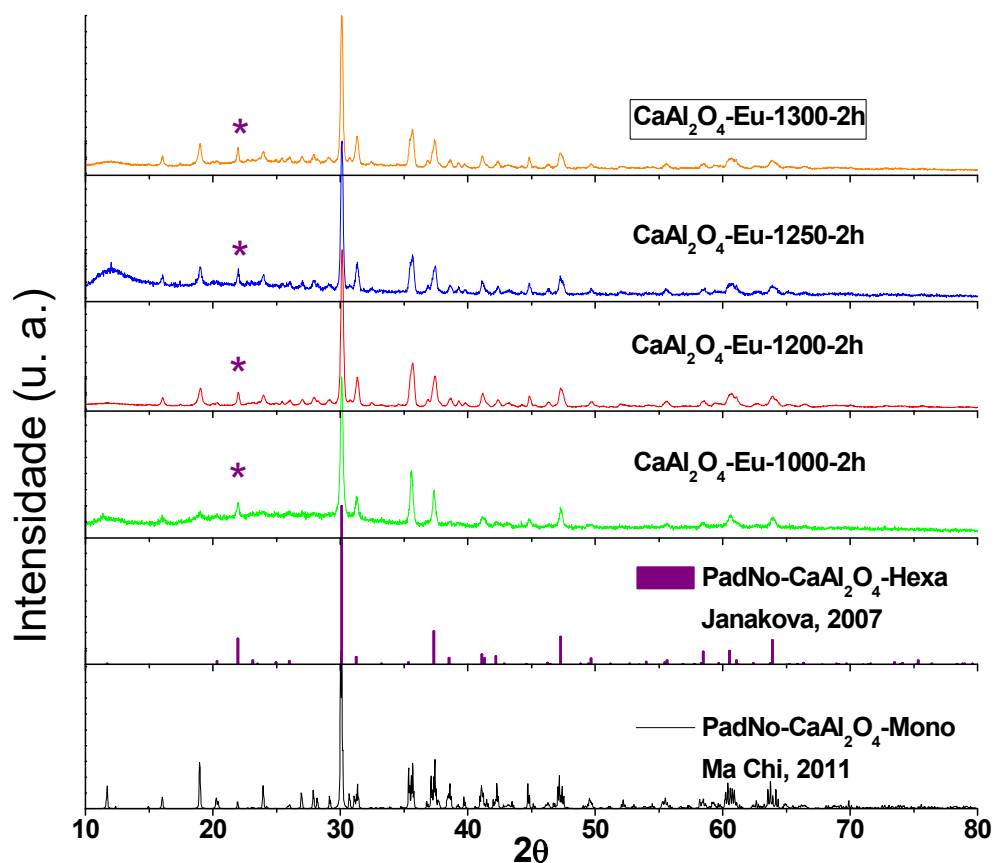


Figura 4.5. DRX de algumas amostras dopadas com Eu.

A Figura 4.5 apresenta uma série de difratogramas de raios X das amostras dopadas com Eu na concentração de 3mol%. Pode-se perceber que a amostra calcinada a 1000 °C já apresenta a fase cristalina do CaAl_2O_4 , porém acompanhada por uma banda amorfa de 15° a 35° em 2θ, que não está presente para a amostra calcinada a 1200 °C. Também não se observa a formação de fases espúrias, como pode ser comprovado na Figura 4.5.

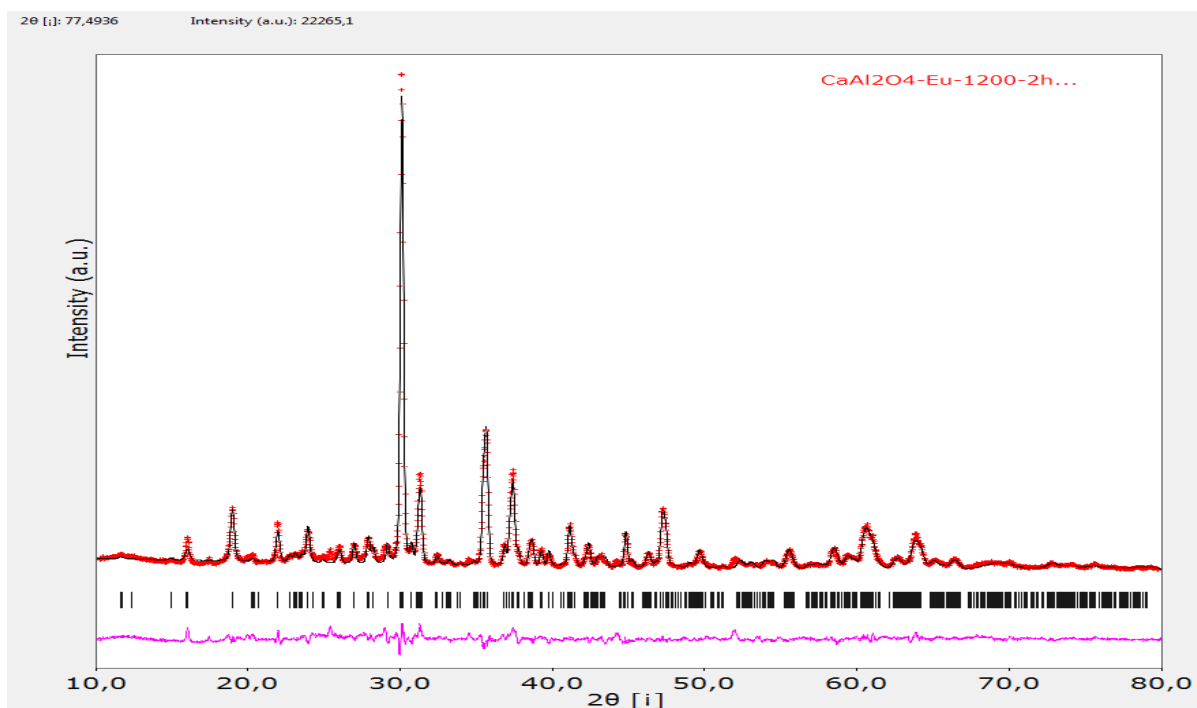


Figura 4.6. Resultado do refinamento Rietveld aplicado à amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.

A Figura 4.6 apresenta o difratograma, em modo step scan, da amostra dopada com 3mol% de Eu e calcinada a 1200°C por 2 horas. O difratograma foi refinado, utilizando-se do programa de refinamento “REX” que utiliza o método de refinamento Rietveld, tendo como dados de entrada a medida de DRX da amostra e a ficha cristalográfica obtida do banco de dados cristalográficos ICSD referente à fase monoclina do CaAl_2O_4 , ICSD 180997. Foi utilizado um perfil de função Pseudo-Voigt, que combinam as funções lorentziana e gaussiana.

Os dados experimentais são descritos com boa precisão pelo padrão, fornecendo um fator R de Bragg de 9%. Os valores obtidos para os parâmetros de rede refinados em relação aos contidos na ficha cristalográfica ICSD 180997 estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Comparação entre os parâmetros de rede do padrão e experimental.

Discriminação	Parâmetros de rede	
	ICSD	Calculado
a	8,6996	8,713
b	8,0994	8,097
c	15,208	15,208
α	90°	90°
β	90,14°	90,185
γ	90°	90°

Com base nessas análises pode-se afirmar que o método de preparação sol gel proteico é viável para a produção do aluminato de cálcio em estudo. A maioria dos trabalhos existentes na literatura utiliza a rota de estado sólido, obtendo a fase única desejada em temperaturas iguais ou maiores a 1300°C com tempos superiores a duas horas, Chang [Chang, *et al.*, 2006] e Guanghaiuan [Guanghaiuan, *et al.*, 2010]. Além do menor tempo e temperatura de calcinação e a possibilidade de produzir nanopós, o método sol-gel protéico tem a vantagem de ser um procedimento simples, barato e reprodutível. A Figura 4.7 apresenta os difratogramas das amostras dopadas com Ce e codopadas com Eu e Dy. Para as amostras codopadas com Eu:Dy os resultados são similares aos da amostra dopada somente com Eu, nenhuma fase indesejada é formada. As amostras dopadas com Ce^{3+} e calcinada à 1200 °C, no entanto, apresentaram picos de fases cristalinas indesejadas. Três fases podem ser identificadas, como mostra a Figura 4.7, um pico de CeO_2 próximo a 30°, um outro pico referente a fase (12:14:33) do aluminato de cálcio em aproximadamente 20° e também a fase $Ca_3Al_2O_6$ aparece em torno de 33°. A presença da fase CeO_2 indica que o dopante não foi totalmente incorporado na matriz do aluminato de cálcio.

Para os sistemas co-dopados foi encontrada a fase única, indicando que os dopantes estão dispersos na matrix cristalina do $CaAl_2O_4$.

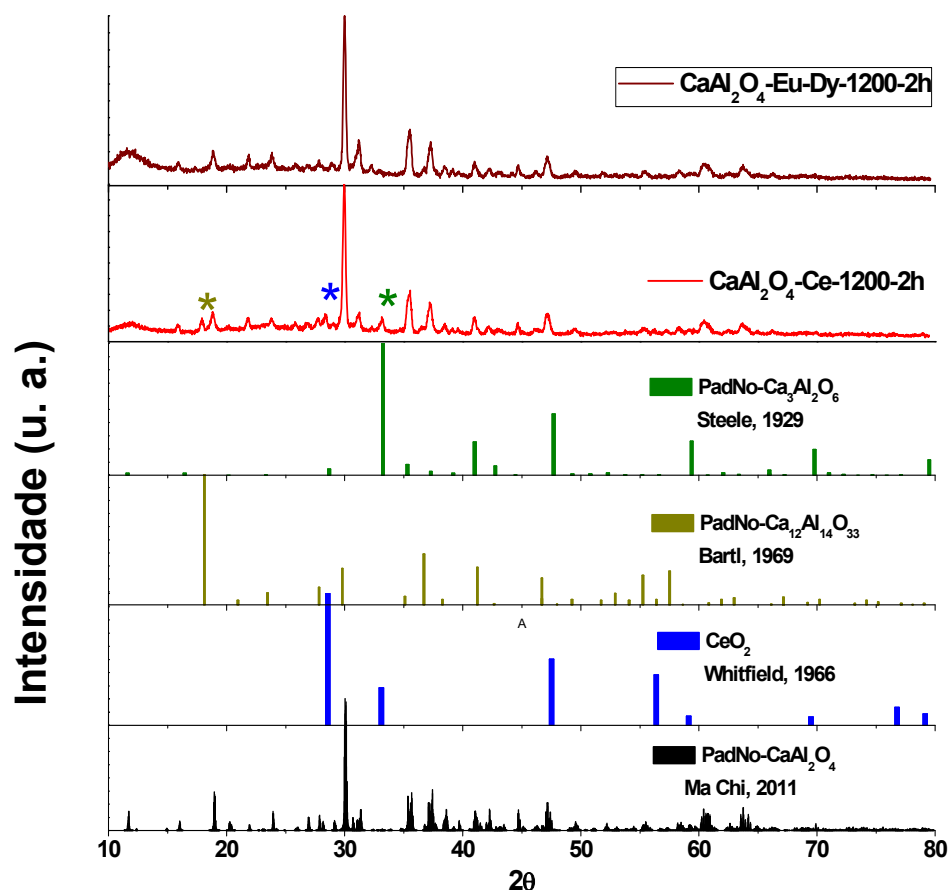


Figura 4.7. Difratomogramas das amostras dopadas com Ce e co-dopadas com Eu:Dy.

Dos difratogramas ainda pode ser inferido, baseado na largura dos picos, que as partículas formadas são razoavelmente pequenas, provavelmente em escala nanométrica. Alguns trabalhos desenvolvidos utilizando a rota sol-gel protéica já comprovaram a formação de pós nanoparticulados [Montes, *et al.*, 2008], [Maia, 2005], porém para confirmar essa suposição foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de determinar a morfologia e o tamanho das partículas do material produzido, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.8 mostra uma micrografiada amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtida no FEG-SEM da JEOL, modelo JSM-7500F, instalado no CMNano-UFS, na qual observa-se, na magnificação que partículas isoladas com tamanhos .

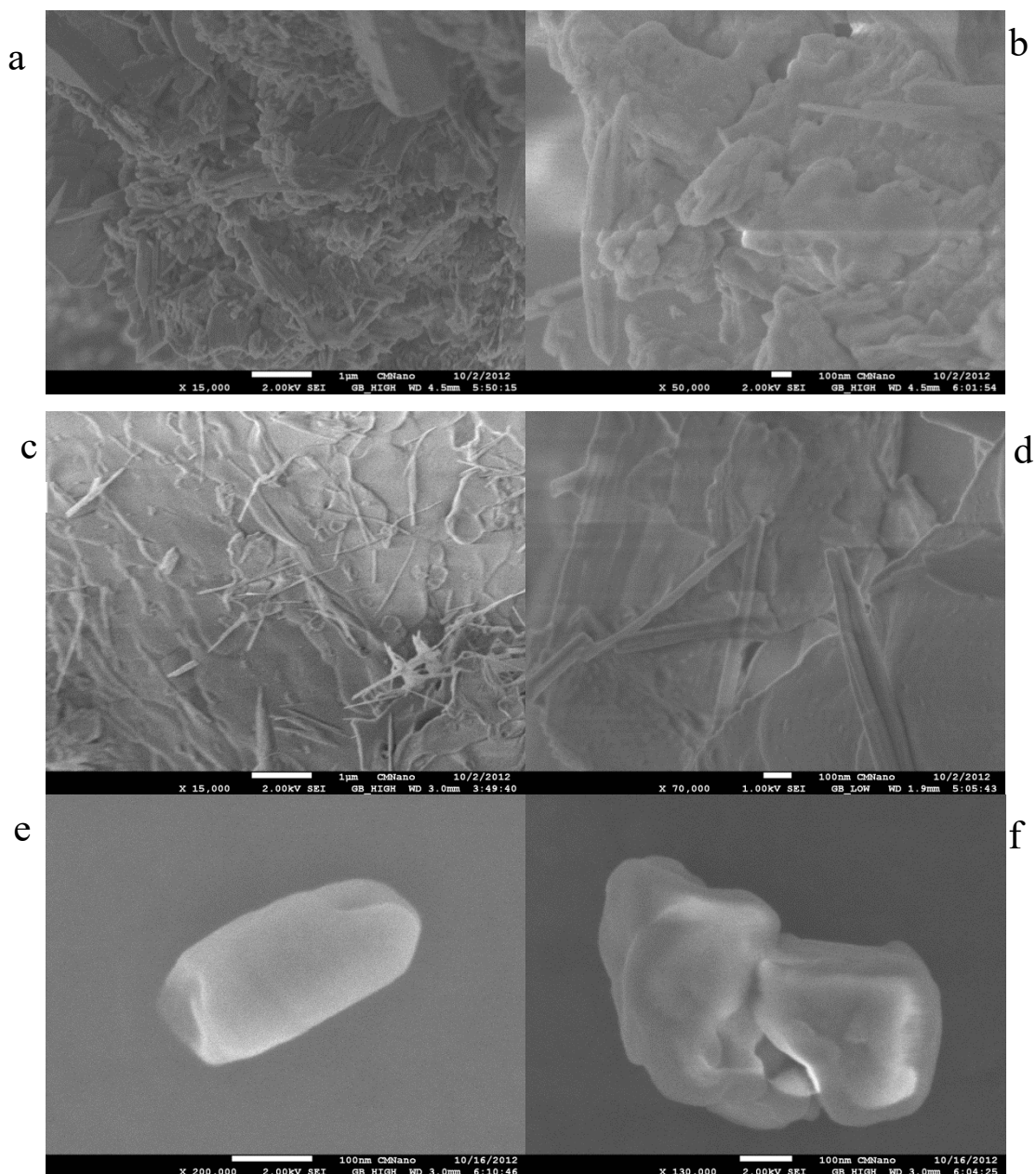


Figura 4.8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtida com elétrons secundários no modo gentle beam, realizada no Jeol JSM-7500F instalado no CMNano-UFS. (a) e (b) calcinada a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$. (c) a (f) calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Pela Figura 4.8 é possível afirmar que não há apenas uma forma de partícula na amostra calcinada nas duas temperaturas, podendo-se observar algumas estruturas alongadas em forma de bastões de comprimentos na ordem de alguns μm e espessura menores do que 100nm , e outras partículas de menor tamanho, com formas não muito bem definidas mas com razão de aspecto menores do que as anteriores (Figura 4.8d e Figura 4.8e).

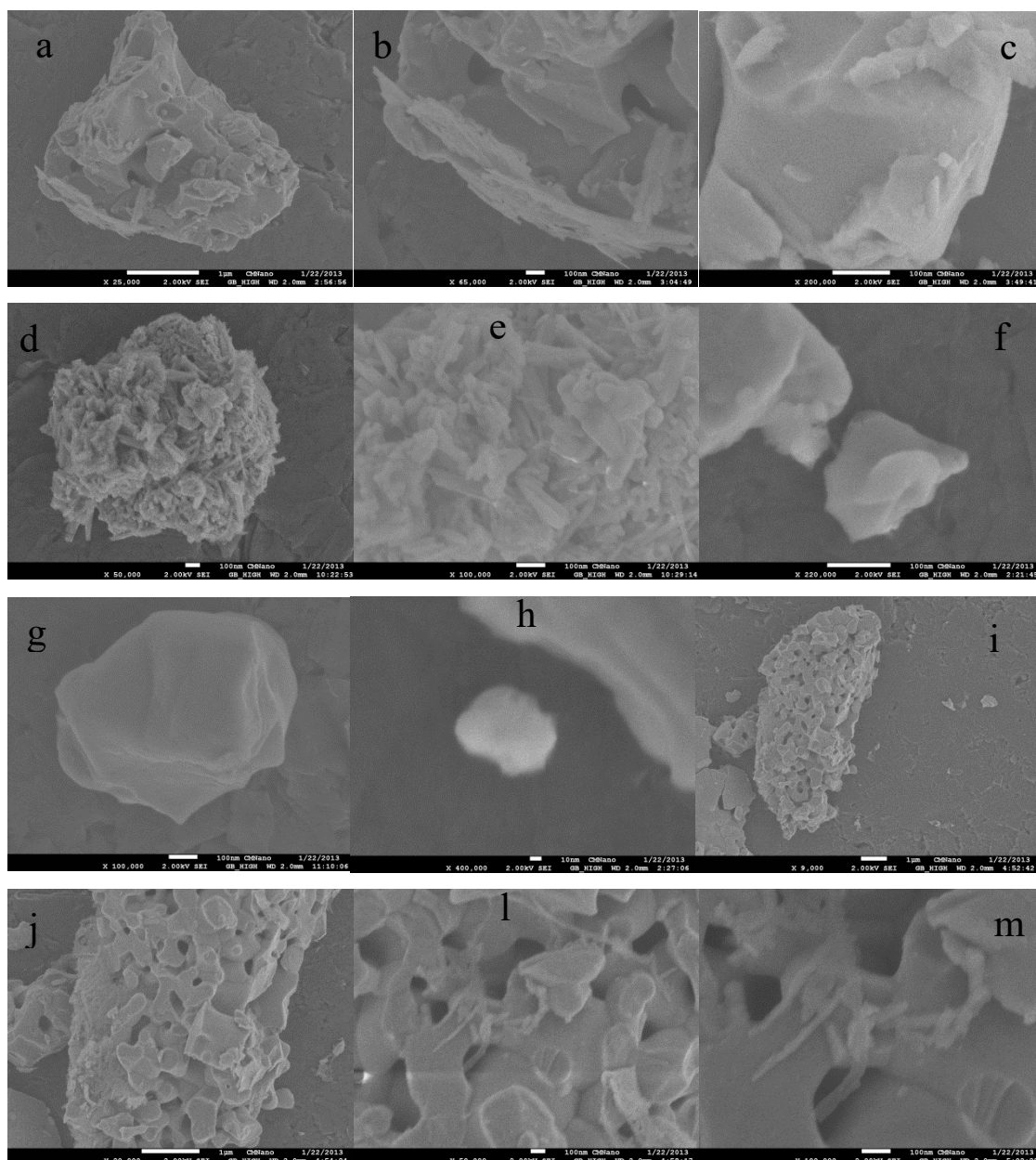


Figura 4.9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras dopadas obtidas com elétrons secundários no modo gentle beam, realizada no Jeol JSM-7500F instalado no CMNano-UFS. (d) a (h) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (a) a (c) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. (i) a (m) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ calcinada a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Na Figura 4.9 são apresentadas as imagens de MEV das amostras dopadas. As micrografias mostram partículas de morfologias variadas e, aglomerados. Novamente partículas da forma de bastões e formas mais arredondadas são observadas. Na Figura 4.9 uma partícula isolada de tamanho aproximadamente $80\text{nm} \times 60\text{nm}$ foi observada e muitas outras de tamanho similar foram vistas nas diversas amostras. Em relação às partículas na forma de bastões, o que os resultados parecem indicar é que na amostra dopada com Eu, os

bastões têm tamanhos da ordem de 200nm de comprimento por 20nm de largura, como pode ser visto nas Figura 4.9d e Figura 4.9e.

Esses resultados indicam que as amostras são nanoparticuladas e, quando comparados a trabalhos que utilizaram uma rota de produção diferente, a rota sol-gel proteica apresenta certa vantagem apresentando tamanho de partículas menores. Chang, por exemplo, conseguiu produzir, pelo método de precipitação, um material com tamanho médio de 300nm à temperatura de 1150°C, ainda assim, menores que quando preparadas pela rota de síntese do estado sólido que apresentam tamanho médio entre 10-20 μm [Chang, *et al.*, 2006].

4.5 Fotoluminescência (PL)

A caracterização óptica foi iniciada pelo uso da técnica de espectroscopia de fluorescência UV-VIS, que consiste na análise do espectro de emissão através de excitação por luz.

A Figura 4.10 apresenta as medidas de fotoluminescência da amostras de CaAl_2O_4 dopadas com 3mol% de Eu^{3+} calcinadas a 1200 °C por 2h e medido a temperatura ambiente. A amostra foi excitada entre 200 nm e 350 nm, com uma diferença de 10 nm entre 200 - 220 nm e 330 - 350, de 5 em 5 nm para os intervalos de 220 - 245 nm e 310 – 330 e em passos de 2,5 nm na região onde as emissões são mais intensas . Foi utilizado um filtro na janela de emissão para impedir a passagem da luz até 380nm para o sistema detector da emissão. As intensidades de todos os espectros coletados foram corrigidas levando-se em conta a intensidade da lâmpada da luz de excitação.

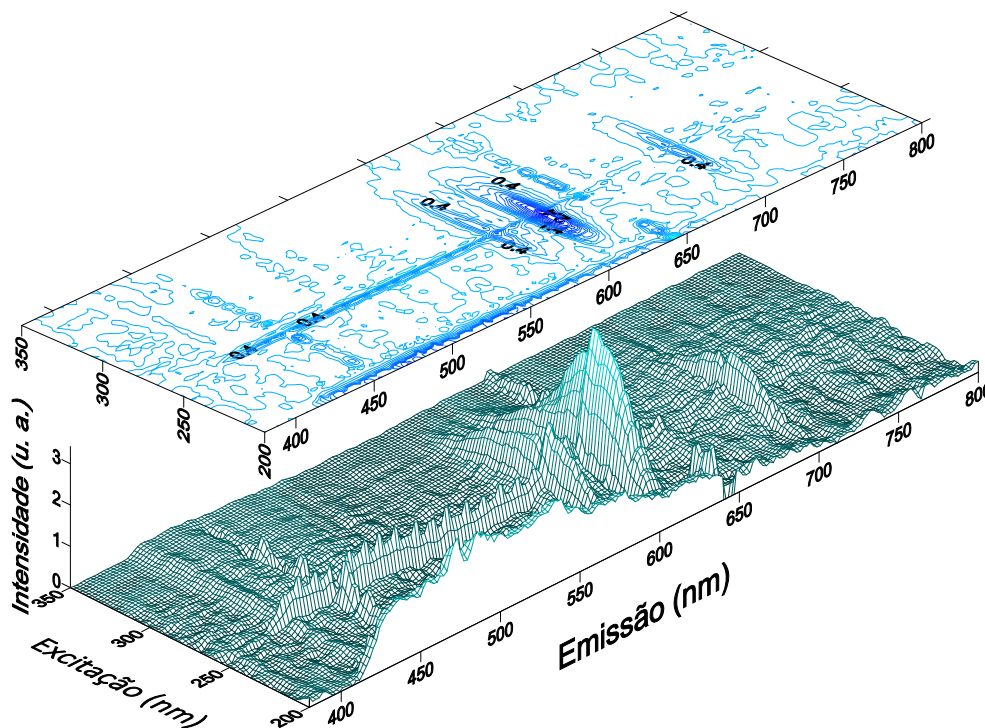


Figura 4.10. Espectros de emissão e excitação da amostra de CaAl_2O_4 dopada com Eu^{3+} .

Na Figura 4.10 é possível observar que as emissões mais intensas ocorrem em aproximadamente 600 nm para uma excitação entre 250 nm e 260 nm. Nota-se ainda uma banda de emissão larga, indo de ~400nm até 700nm para excitação em 200 nm.

Na Figura 4.11 o espectro de emissão da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ excitada em 255nm é mostrado. De acordo com a literatura as emissões são características do Eu^{3+} [Wiglusz *et al.*, 2012][Nagpure *et al.*, 2011]. A luminescência dos íons Eu^{3+} é uma consequência de transições eletrônicas dentro da camada 4f. O espectro de emissão é composto de linhas estreitas entre 550-750 nm devido às transições $4f \rightarrow 4f$ e são correspondentes as transições entre os estados $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j=0,1,2,3,4$. Todas as transições estão identificadas na Figura 4.11.

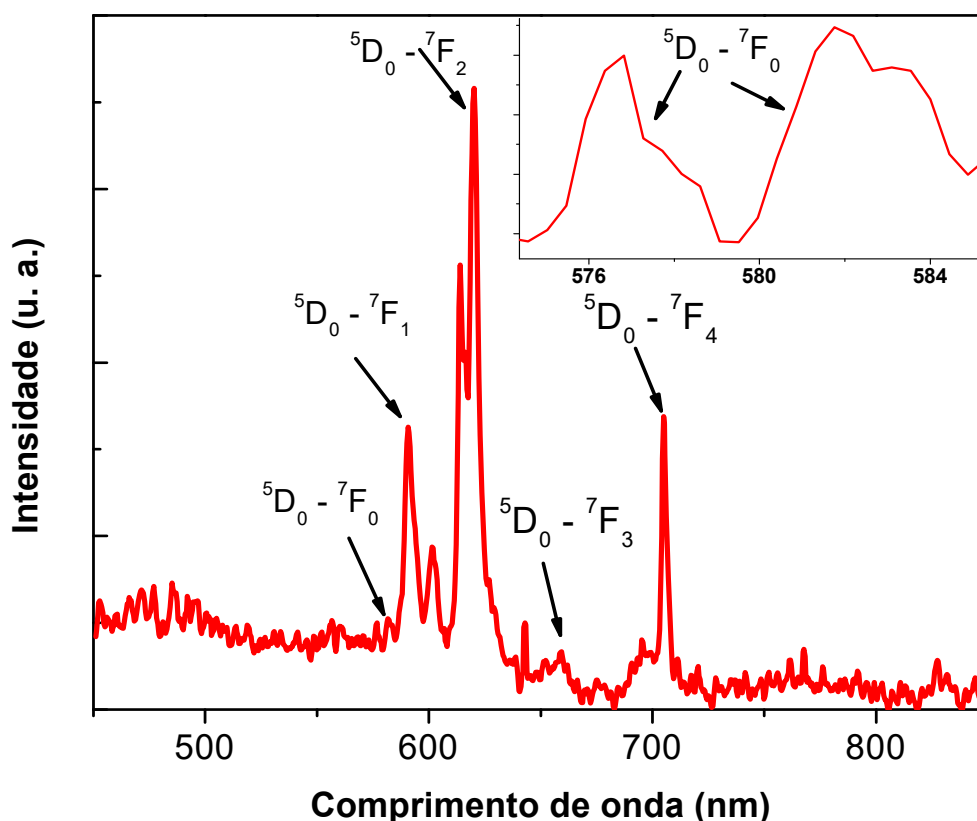


Figura 4.11. Espectro de emissão do CaAl_2O_4 dopada com Eu^{3+} com excitação em 255 nm. No detalhe a região da transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$.

Por ser, normalmente, proibida a transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$ somente aparece quando o íon Eu^{3+} ocupa sítios com simetria local baixa [Nagpure *et al.*, 2011]. Ainda é possível, por meio de análises dessa transição não degenerada $5D_0 \rightarrow 7F_0$ obter informações sobre impurezas e sítios ocupados por íons Eu^{3+} . Pode-se perceber na ampliação na Figura 4.11 que aparecem pelo menos dois picos referentes à transição $5D_0 \rightarrow 7F_0$ e como os estados $7F_0$ não são desdobrados, as transições entre esses dois níveis fornecem informações diretas sobre o estado excitado. Como foi visto no Capítulo 2 desse trabalho, o Ca^{2+} tem três sítios não equivalentes que podem ser ocupados pelo Eu^{3+} . O fato de mais de um pico aparecer significa que o Eu^{3+} ocupa mais de um sítio não equivalente na rede e, devido à diferença entre eles, as emissões apresentam intensidades e posições diferentes.

A transição permitida por dipolo magnético, $5D_0 \rightarrow 7F_1$, é insensível a mudanças no campo cristalino enquanto que a transição proibida por dipolo elétrico, $5D_0 \rightarrow 7F_2$, é hipersensível, dependendo fortemente do ambiente ao redor [Wiglusz, *et al.*, 2012]. A emissão mais intensa ocorre em 620 nm, devido a transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$, e sua forte intensidade é uma indicação da baixa simetria dos sítios de Eu^{3+} . Quando o sítio ocupado pelo dopante

possui centro de inversão as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são fracas ou inexistentes. O fato desta transição ser visível significa que os íons Eu^{3+} ocupam sítios com baixa simetria [Guanghuan, *et al.*, 2010].

As emissões entre 680 nm e 710 nm referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ também são sensíveis ao ambiente e sua intensidade relativamente alta, evidencia a baixa simetria dos sítios ocupados pelos íons de Eu^{3+} . O fato da emissão em 620nm ser razoavelmente forte é causada por deformações decorrentes da incorporação do íon Eu^{3+} no sítio de Ca^{2+} , que contribui para a baixa simetria local.

Os íons Eu^{3+} podem em princípio ser incorporados dentro da rede nos sítios do Ca^{2+} ou do Al^{3+} e existe mais de uma possibilidade de compensação de carga. Devido a similaridade do raio iônico do Ca^{2+} (0.099nm) com o Eu^{3+} (0.095), o esquema mais provável de incorporação é o Eu^{3+} no sítio de Ca^{2+} . Neste caso, a compensação de carga é requerida. Em princípio a compensação de carga deste processo pode ocorrer por oxigênio intersticial, vacância de Ca, deslocando um íon de Ca para um sítio de Al ou ainda vacância de Al compensando o dopante trivalente no sítio de Ca. A necessidade da compensação de carga contribui para aumentar a deformação local, aumentando assim, a intensidade das transições que são sensíveis à simetria do sítio, ou seja, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

Resultados anteriores obtidos por simulação computacional para os $BaAl_2O_4$ e $SrAl_2O_4$ reportaram a possibilidade da incorporação do íon Eu^{3+} no Ba^{2+}/Sr^{2+} compensado por oxigênio intersticial [Montes, 2008][Rezende, 2012], neste caso o oxigênio intersticial contribuiria para a redução da simetria local e consequentemente com o aumento das transições sensíveis ao ambiente cristalino.

A intensidade relativa da emissão em 620nm concorda com o registrado por Guanghuan [Guanghan, *et al.*, 2010], que reportou uma intensa emissão em 620nm correspondendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Vários outros autores [Janáková, *et al.*, 2007] [Wiglusz, *et al.*, 2012] sugeriram que o pico principal associado ao Eu^{3+} aparece em 613nm correspondendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Nos trabalhos citados os materiais foram produzidos via reação de estado sólido em alta temperatura [Guanghan, *et al.*, 2010] e rota sol gel tradicional [Janáková, *et al.*, 2007].

Os picos relacionados às transições observados nesse trabalho são similares aos obtidos para o Eu^{3+} nas matrizes $SrAl_2O_4$ e $BaAl_2O_4$. Montes [Montes, 2012] observou uma intensa emissão em 616nm correspondendo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ na matriz $SrAl_2O_4$ e Rezende *et al.* [Rezende, 2012] reportou uma intensa emissão localizada em 620nm também

correspondendo a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} no BaAl_2O_4 . Nestes últimos trabalhos, as amostras também foram produzidas utilizando a rota sol gel proteico.

Também foram medidos espectros PL para as amostras dopadas com Ce^{3+} e codopadas com Eu^{3+} e Dy^{3+} como mostram as Figura 4.12 e Figura 4.13. Para a amostra codopada foi escolhido o espectro de emissão com excitação em 255nm, que foi a excitação que produziu o maior sinal PL. No caso da amostra dopada com Ce^{3+} , a excitação que produziu maior sinal PL foi com 310nm. Um fato que chama a atenção é que as emissões PL das duas amostras é bem menos intensa do que para a amostra dopada só com Eu e no caso da amostra com Ce^{3+} , o sinal PL quase se confunde com o ruído de fundo.

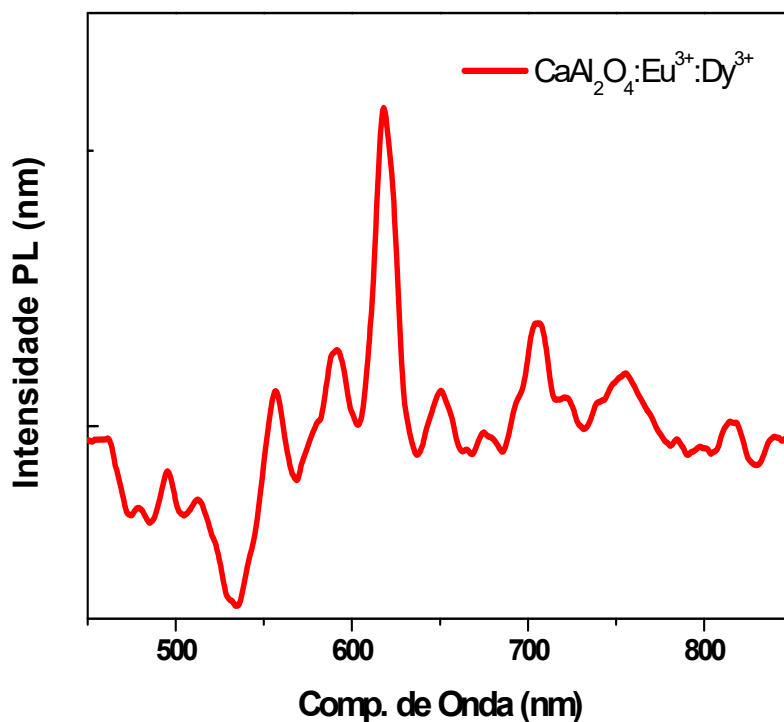


Figura 4.12. Espectro de emissão para a amostra co-dopada com Eu^{3+} e Dy^{3+} , excitada em 255nm.

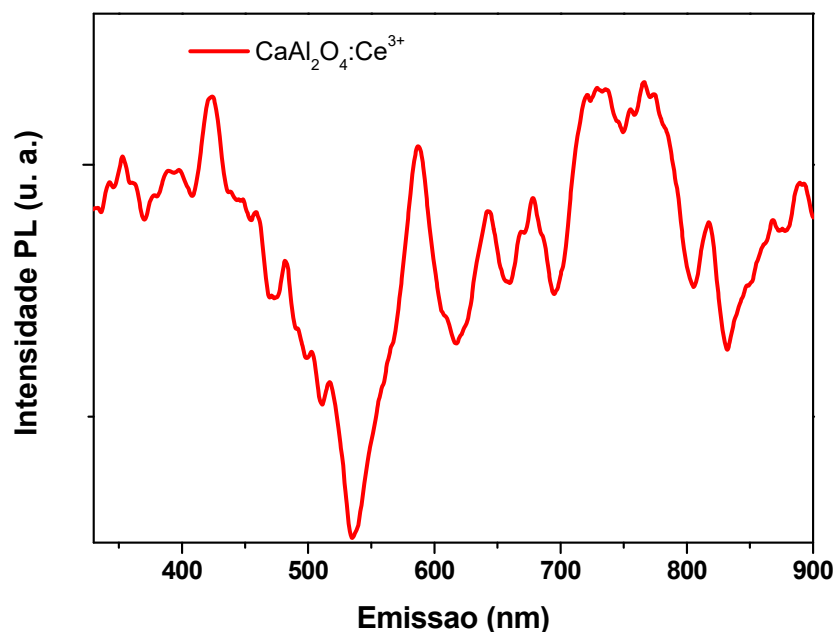


Figura 4.13. Espectro de emissão para a amostra co-dopada com Ce^{3+} , excitada em 310nm.

4.6 Radioluminescência (RL)

Uma característica importante de parte dos materiais luminescentes é a absorção e conversão de radiação ionizante em luz na região do visível e do ultravioleta [Blasse, 1994] e estes materiais ganham o nome de cintiladores. Materiais cintiladores são os componentes principais de detectores de radiação usado em equipamentos médicos de diagnóstico tais com tomógrafos, em dispositivos usados para inspeção de bagagens em aeroportos e em detectores e partículas usados em aceleradores de partículas e no monitoramento da radiação cósmica. A principal técnica experimental usada para estudar as propriedades de um cintilador é a radioluminescência.

Após conhecer as transições responsáveis pelo fenômeno luminescente do CaAl_2O_4 através das medidas de fotoluminescência, foi feito um estudo comparativo dos espectros de emissão e da eficiência da radioluminescência nas amostras dopadas.

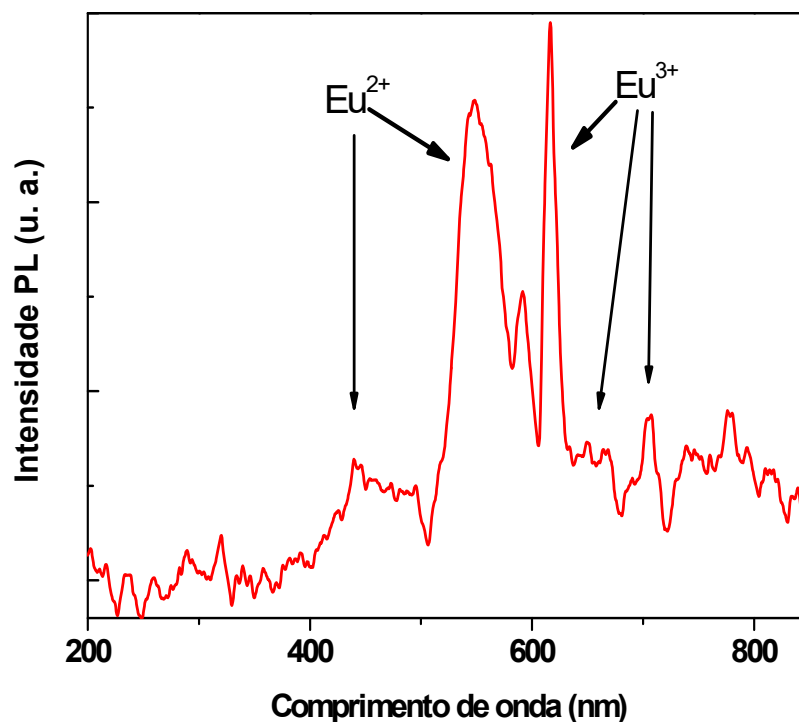


Figura 4.14. Espectro radioluminescente excitando-se a amostra com 170mGy obtido no início da irradiação da amostra de CaAl_2O_4 dopada com Eu^{3+} .

A Figura 4.14 mostra o espectro radioluminescente (RL) do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ quando excitado usando como fonte um tubo de raio X de $\text{CuK}\alpha$ ($E\alpha_1=8046$ eV, $E\alpha_2=8026$ eV). Os picos relativos às transições do Eu^{3+} aparecem na mesma região observada utilizando a técnica de fotoluminescência, porém, esse gráfico tem uma grande diferença em relação à Figura 4.11, apresentando, em aproximadamente 450 e 550 nm bandas larga de emissão e relativamente intensas. Roh *et al.* [Roh *et al.*, 2012] em seu trabalho com $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ mostrou uma emissão nessa região, que segundo o autor está relacionada a emissão do Eu^{2+} , embora uma grande quantidade de trabalhos que utilizam Eu^{2+} na matriz CaAl_2O_4 , obtido por calcinação em atmosfera redutora durante a produção das amostras, mostrarem emissão em aproximadamente 440 nm [Ryu, *et al.*, 2007][Aitasalo, *et al.*, 2005][Holsa *et al.*, 2009].

O espectro mostrado na Figura 4.14 é uma indicação da redução ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) atribuída à excitação do material por raios X. Com base na literatura é razoável dizer que as bandas de emissão em 440 e 550 nm são devidas ao Eu^{2+} , mais precisamente a transição do estado excitado de configuração eletrônica $4f^65d^1$ para o estado fundamental $4f^7$. A existência de duas bandas de emissão relativas às emissões do Eu^{2+} fortalece a ideia de que o Eu^{3+} ocupa mais de um sítio na rede. A transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ para o Eu^{2+} é bastante influenciada pelo

campo cristalino já que o orbital 5d é externo e não apresenta o mesmo efeito de blindagem parcial que os orbitais 4f apresentam. Por isso não somente a intensidade desta emissão como a posição espectral desta transição é muito influenciada pela simetria do sítio, a exemplo das bandas de absorção e emissão dos metais de transição 3d.

Foram observados também nas medidas de RL que as intensidades dos picos referentes tanto ao Eu^{3+} quanto ao Eu^{2+} , variavam com a dose de radiação incidente, como mostra a Figura 4.15 e Figura 4.16.

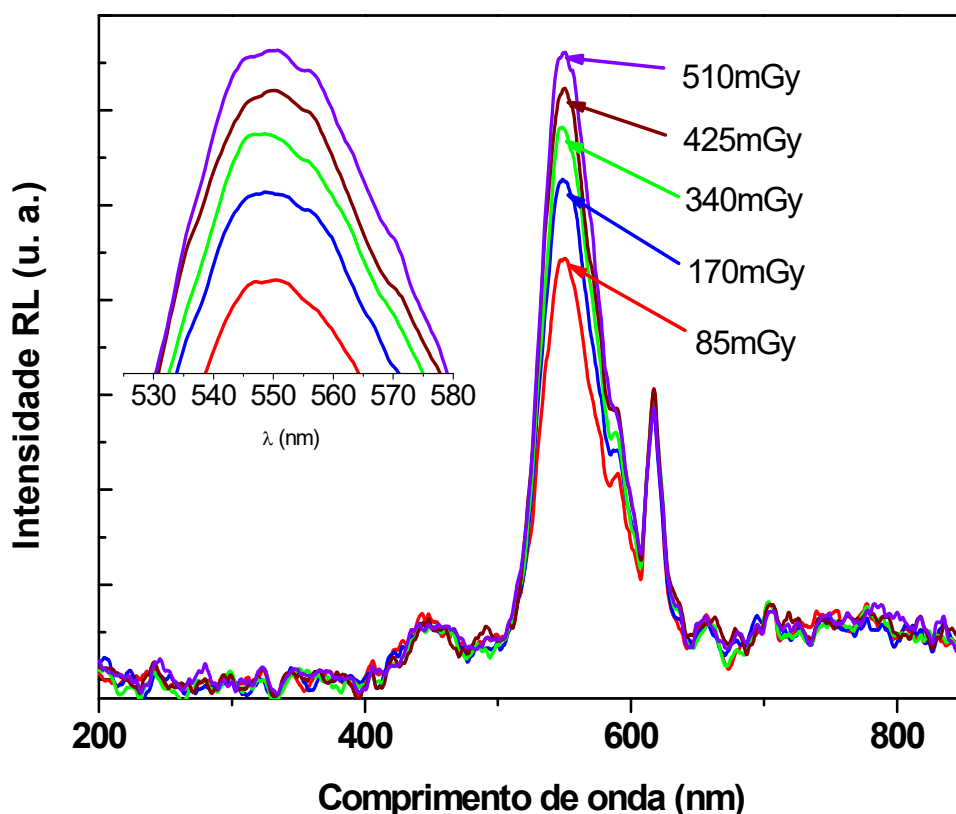


Figura 4.15. Espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes doses de radiação.

É possível perceber na Figura 4.15 que existe uma relação inversamente proporcional entre as intensidades das emissões referentes ao Eu^{3+} e Eu^{2+} , isto é, a emissão referente ao Eu^{2+} aumenta quando a dose é aumentada, diferente da intensidade da emissão do Eu^{3+} , que diminui com o aumento da dose. Para conhecer o limite em que a dose incidente não gera mais aumento na emissão foram feitas medidas aumentando a dose até quase a saturação (Figura 4.16). A partir de aproximadamente 1700mGy de radiação, a variação da intensidade das emissões é bem menor e as curvas de emissão parecem tender a saturação.

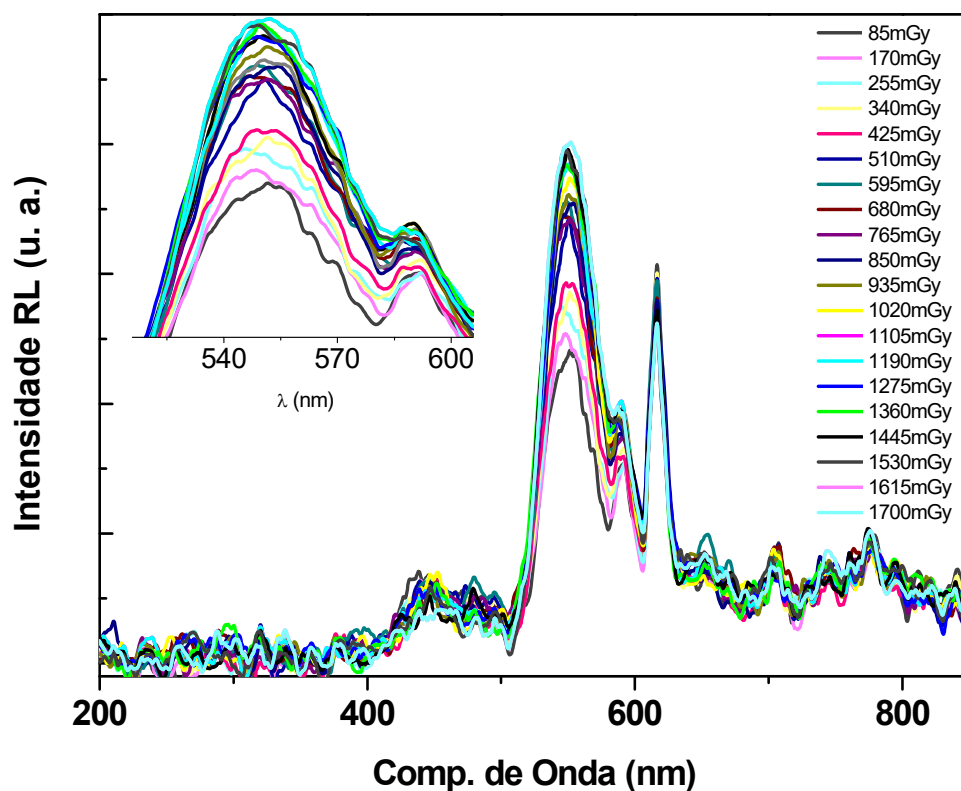


Figura 4.16. Dependência da emissão radioluminescente com a dose.

Este efeito de conversão do Eu^{3+} em Eu^{2+} devido à irradiação fica mais claro na Figura 4.17 que mostra um gráfico da área das bandas associadas ao Eu^{2+} e da área dos picos associados ao Eu^{3+} com a dose. É interessante notar ainda que as duas bandas associadas ao Eu^{2+} aumentam com a dose e todos os picos do Eu^{3+} diminuem com a dose.

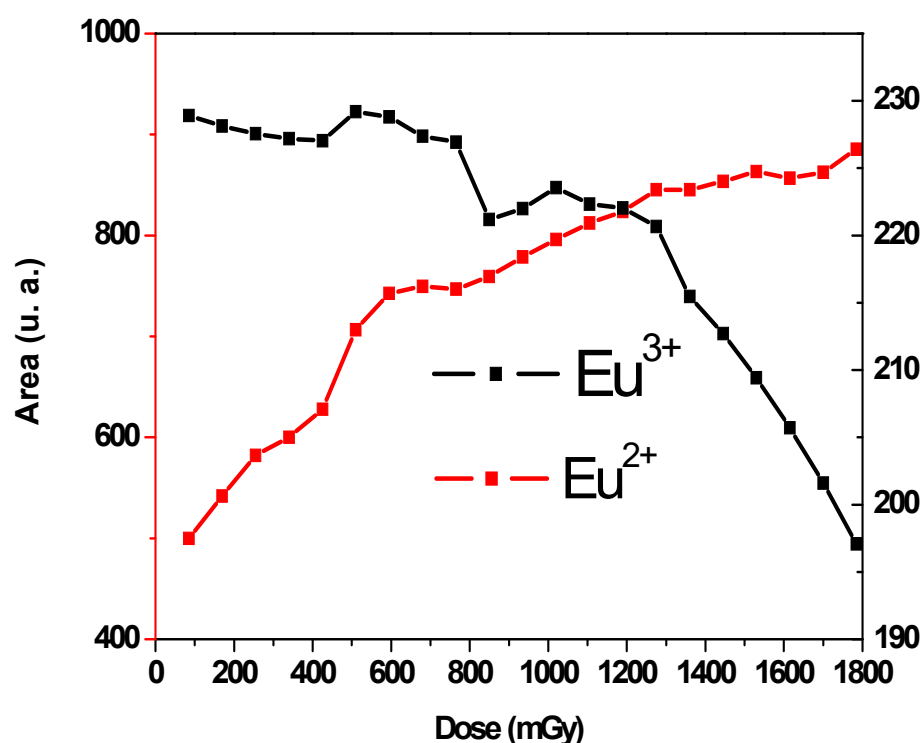


Figura 4.17. Áreas dos picos mais intensos do Eu^{2+} e Eu^{3+} .

Um exemplo de um espectro de RL para a amostra dopada com Ce^{3+} , obtida com raios X do tubo de Cu, é mostrado na Figura 4.18. Os espectros apresentaram duas bandas mais intensas em 390 nm e 550 nm e uma com menor intensidade em torno de 780 nm. As emissões em 390 e 550 nm são atribuídas às transições entre o estado excitado $4f^05d^1$ para o estado $4f^1$ do Ce^{3+} [Dotsenko *et al.*, 2001][Gektin *et al.*, 2009][Loef *et al.*, 2010]. Prabhakar relata uma banda com máximo em 524 nm, numa matriz YAG, atribuída à transição do nível $5d^1$ para os dois níveis do estado fundamental $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ [Prabhakar *et al.*, 2012], outro trabalho mostra duas bandas referentes à essas mesmas transições em 480 e 535 nm [Gruzintsev, 1997] e Rezende [Rezende, 2011] apresenta, para o BaAl_2O_4 dopado com Ce^{3+} um espectro radioluminescente muito semelhante ao da Figura 4.18. A banda menor em 780 nm ainda não foi identificada e ela não pode ser associada a transição entre os estados $4f^1$, ou seja, do estado $^2F_{7/2}$ para o estado $^2F_{5/2}$, já que a diferença entre eles é da ordem de apenas 2000 cm^{-1} , o que corresponderia a uma transição na região do infravermelho distante.

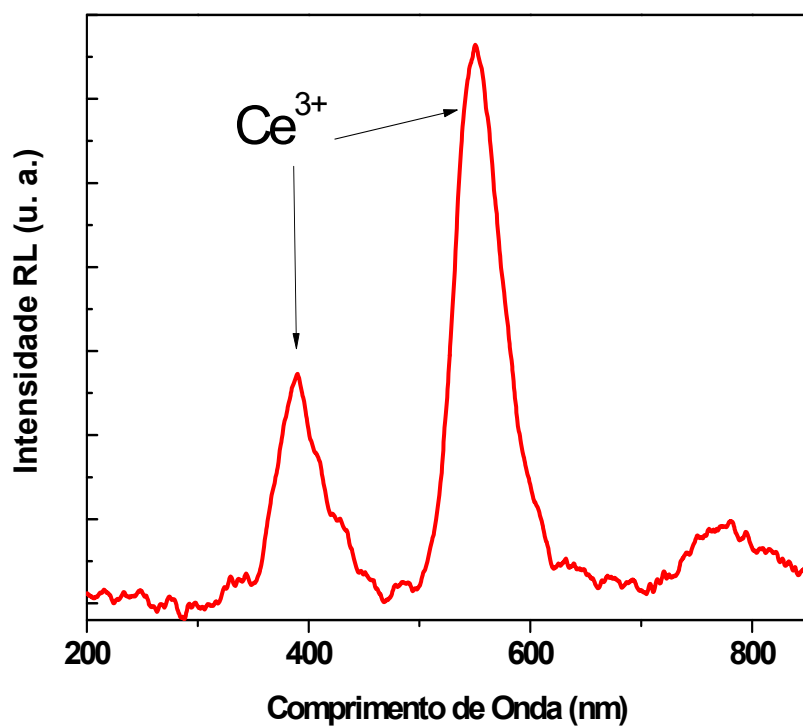


Figura 4.18. Espectro radioluminescente para amostra dopada com Ce^{3+} .

Para o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ também foi observada uma variação na intensidade radioluminescente em função do tempo de exposição aos raios X, ou, em outras palavras, em função da dose acumulada de radiação, como mostra a Figura 4.19.

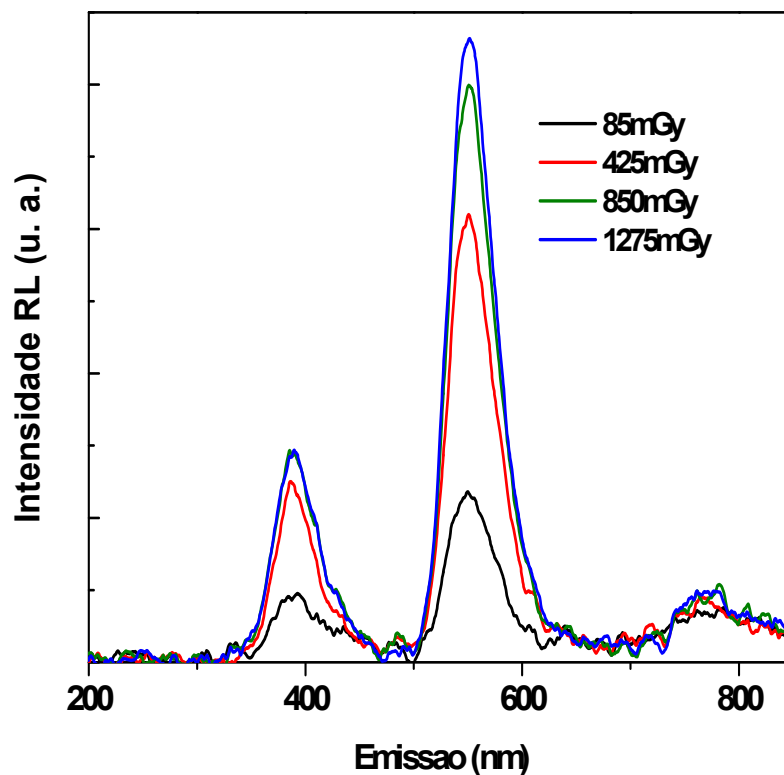


Figura 4.19. Espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ para diferentes doses de radiação.

É perceptível, na Figura 4.19, o aumento da intensidade das bandas devidas ao Ce^{3+} quando a dose de irradiação aumenta. Já a banda em 780nm, ainda não identificada, é praticamente insensível à dose acumulada de radiação, como pode ser visto na Figura 4.20.

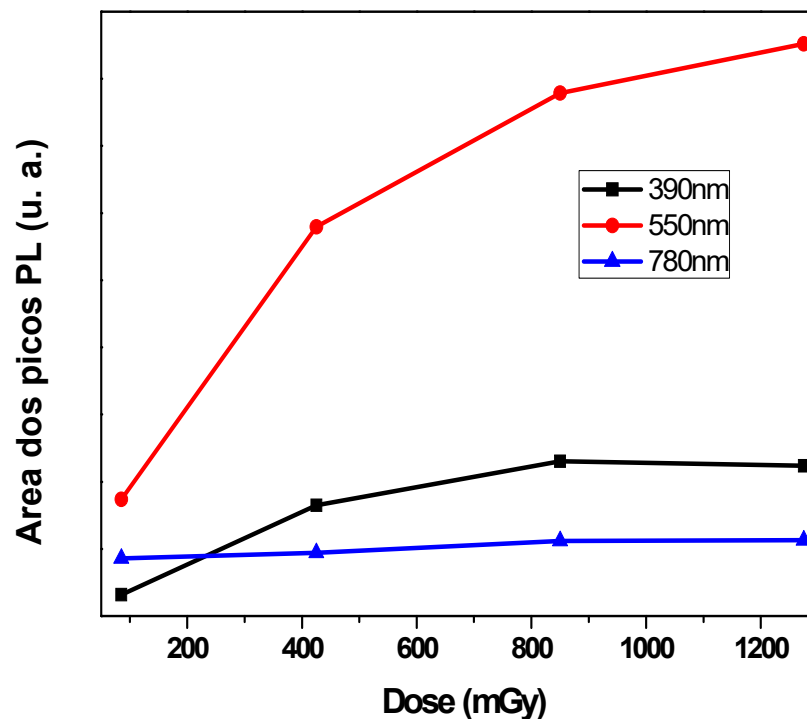


Figura 4.20. Área do pico em função da dose para o espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$.

Os espectros RL também foram medidos para o caso das amostras co-dopadas com Eu^{3+} , Dy^{3+} , e um espectro típico obtido com irradiação de um tubo de raio X de Cu é apresentado na Figura 4.21. Além de uma banda devida ao Eu^{2+} , em aproximadamente 550nm, e das emissões devidas ao Eu^{3+} , próximas de 620nm, alguns picos que podem ser identificados com as transições do Dy^{3+} aparecem com grande intensidade.

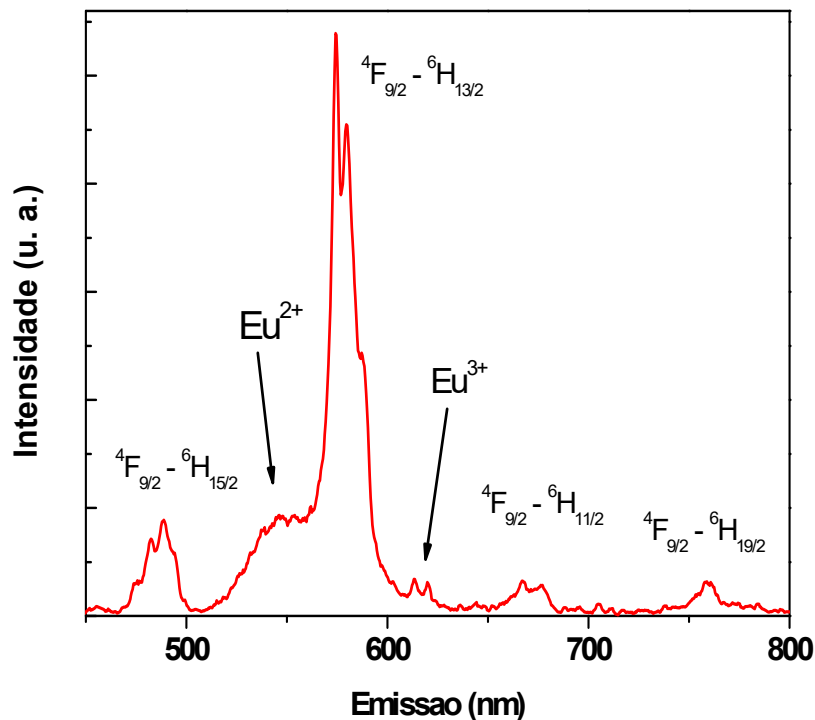


Figura 4.21. Espectro radioluminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Dy}^{3+}$.

É possível identificar, baseado na literatura sobre emissão do íon Dy^{3+} em matrizes similares, as emissões observadas com as transições internas 4f-4f do Dy^{3+} [Dominiak-Dzik *et al.*, 2004][Can *et al.*, 2009][Toh *et al.*, 2006][Wen – Xian *et al.*, 2010][Kang *et al.*, 2008]. Observa-se um pico de baixa intensidade em 488nm que está associado à transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$. Em 574nm está a emissão mais intensa do Dy^{3+} associado à transição permitida por dipolo elétrico $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ como relatou Lu em sua publicação, [Xingdong *et al.*, 2008]. Além desses, ainda aparecem dois picos, um em aproximadamente 670nm e outro em 760nm, referentes às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, respectivamente [Rezende, 2011].

A emissão $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ é permitida por dipolo magnético e tem baixa sensibilidade ao campo cristalino em torno do íon Dy^{3+} , ao passo que a transição permitida por dipolo elétrico $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ é muito sensível ao ambiente e torna-se muito intensa quando o íon Dy^{3+} está localizado em um sítio de baixa simetria (sem centro de inversão). Com base nesse fato, pode-se afirmar que os íons Dy^{3+} estão ocupando sítios de baixa simetria, uma vez que a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ é a mais intensa.

Neste trabalho as medidas de RL, mostradas anteriormente, foram obtidas usando como fonte de raios X a radiação $\text{K}\alpha$ do Cu ($E_{\alpha 1} = 8046$ eV, $E_{\alpha 2} = 8026$ eV). A linha $\text{K}\alpha$ do Cu é quase ressonante com a borda de absorção L_1 do Eu em 8052 eV, assim deve-se esperar

que a maioria dos fótons de raios X incidentes seja absorvida pelos íons Eu e que os elétrons livres gerados na matriz têm origem na camada L do európio. O buraco deixado para trás na camada é rapidamente preenchido pelo decaimento de elétrons de camadas mais externas. A recombinação dos elétrons livres na banda de condução com os buracos do topo da banda de valência produz ambos Eu^{2+} e Eu^{3+} no estado excitado que emitem luz ao retornar para o estado fundamental.

4.7 Absorção Óptica (AO):

A técnica de Absorção óptica foi usada para investigar se a variação da intensidade dos picos de RL das amostras estava correlacionada com o aparecimento de algum centro de cor no material e isso foi motivado para observação de que as amostras após serem irradiadas com radiação X sofriam uma pequena mudança de cor.

Por se tratar de amostras na forma de pó, optou-se por obter os espectros de absorção óptica medindo-se a reflectância difusa dos pós. A AO pode ser calculada da reflectância considerando que a intensidade de luz transmitida pela amostra na forma de pó era praticamente desprezível perto da intensidade espalhada ou absorvida. A amostra pura e sem qualquer dose de irradiação foi usada como referência.

Na Figura 4.22. Absorção óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ para diferentes doses aplicadas. são apresentadas as curvas de AO das amostras dopadas com Eu^{3+} para diferentes doses de radiação. A banda de AO principal está centrada em cerca de 256nm e esta banda parece decair com a dose. Duas outras bandas de emissão bem mais fracas são observadas em cerca de 345nm e 400nm, ambas aumentam com a dose. Os espectros de AO desta amostra são similares aos espectros de excitação obtidos por Kamada e colaboradores [Kamada, *et al.*, 2000] para o sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,DY}$ com um pico de excitação principal da PL da amostra. Os autores interpretaram este pico como sendo uma excitação da matriz cristalina hospedeira e a excitação da luminescência associada aos dopantes aconteceria por um fenômeno de absorção de fótons produzindo pares elétrons buraco que seriam armazenados em armadilhas. A liberação dos portadores das armadilhas liberaria energia que seria usada para excitar os estados dos dopantes. Esta conclusão os autores tiraram após combinar estes resultados com medidas de tempo de vida de luminescência.

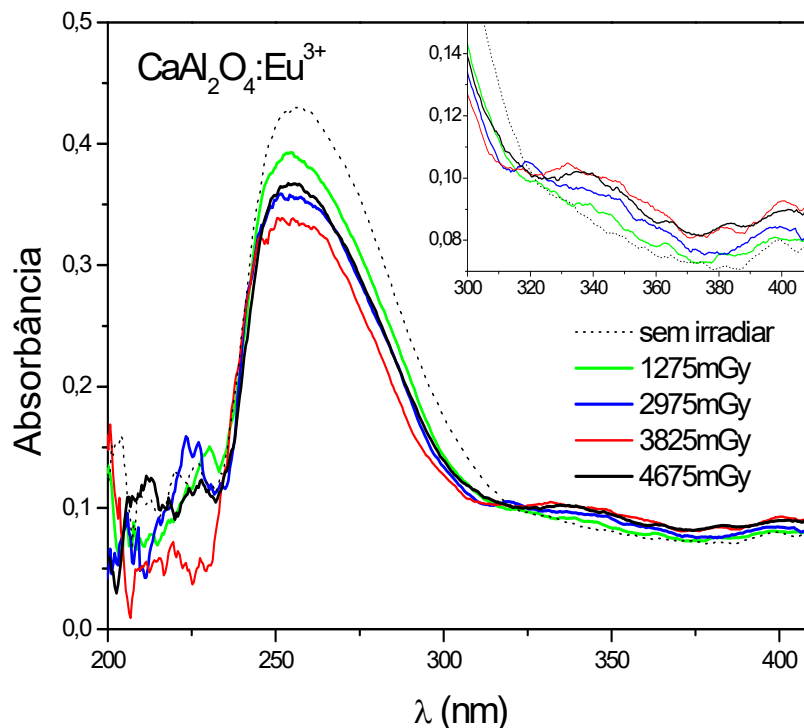


Figura 4.22. Absorção óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ para diferentes doses aplicadas.

No caso do presente trabalho, esta banda de absorção é um pouco sensível a dose de irradiação o que é um indicativo favorável para a hipótese de Kamada e colaboradores já que a irradiação com raios X gera elétrons e buracos livres que pode ser armadilhados nos níveis responsáveis por esta banda de emissão. Após a irradiação, a absorção óptica que produz então o pico de 255nm deve diminuir porque menos armadilhas estão disponíveis para serem preenchidas.

As bandas em 345 e 400nm, como crescem ligeiramente com o aumento da dose, tem que estar ligadas a centros que são criados pela radiação. Novamente a hipótese de que a absorção de fótons gerando cargas livres que são armadilhadas pode explicar o crescimento destas bandas. Os centros populados por cargas que ficaram armadilhadas agora passam a absorver luz nesta região do espectro, coisa que não acontecia antes da irradiação porque as armadilhas estavam vazias e só eram preenchidas instantaneamente durante a medida de AO com a absorção de luz em 256nm.

O resultado de PL das seções anteriores também podem ser combinados com estes resultados de AO para explicar as emissões observadas com excitação em 255nm, exatamente na região da banda mais intensa na matriz do CaAl_2O_4 , o que é um indício de que fenômenos similares participam aqui. O Eu^{3+} pode ser excitado através da recombinação das cargas livres

geradas pela absorção em 255nm. O fato da PL da amostra ser menos intensa pode estar relacionado apenas com a quantidade menor de Eu existente na amostra e ao fato de que o fóton gerado na recombinação dos portadores gerados pela excitação em 255nm. O mesmo efeito aconteceria para o caso das amostras dopadas com Ce^{3+} .

Um aspecto do modelo de Kamada e colaboradores, que não está esclarecido é de que lugar seriam arrancados os elétrons por fótons de 255nm, já que estes fótons possuem energia menores do que a energia de gap e não são suficientes para produzir excitação direta entre a banda de condução e banda de valência.

4.8 Espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (XAFS)

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS em Campinas-SP, pois, é necessário para esse tipo de medida um feixe monocromático de alta intensidade, tipicamente obtida em aceleradores síncrotron. Nesta seção serão apresentados resultados de medidas na linha XAFS2, a saber, espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) que na prática é o equivalente ao espectro de excitação só que usando fótons com energias na região de raios X. As amostras dopadas foram excitadas na região em torno das bordas L' s de absorção dos íons dopantes e dos íons constituintes da matriz.

As medidas foram realizadas no modo de fluorescência e para a amostra dopada com Eu^{3+} foi medida em torno da borda L_{III} do Eu (6900eV). Na Figura 4.23 pode ser visto o espectro de absorção de raios X típico da amostra dopada em comparação com o espectro de absorção do Eu_2O_3 , no qual o Eu está na valência Eu^{3+} . Os dois espectros de absorção praticamente se superpõe, com a borda de absorção na mesma posição em energia, indicando que o Eu presente na amostra que absorve os raios X incidentes está no estado de oxidação $3+$.

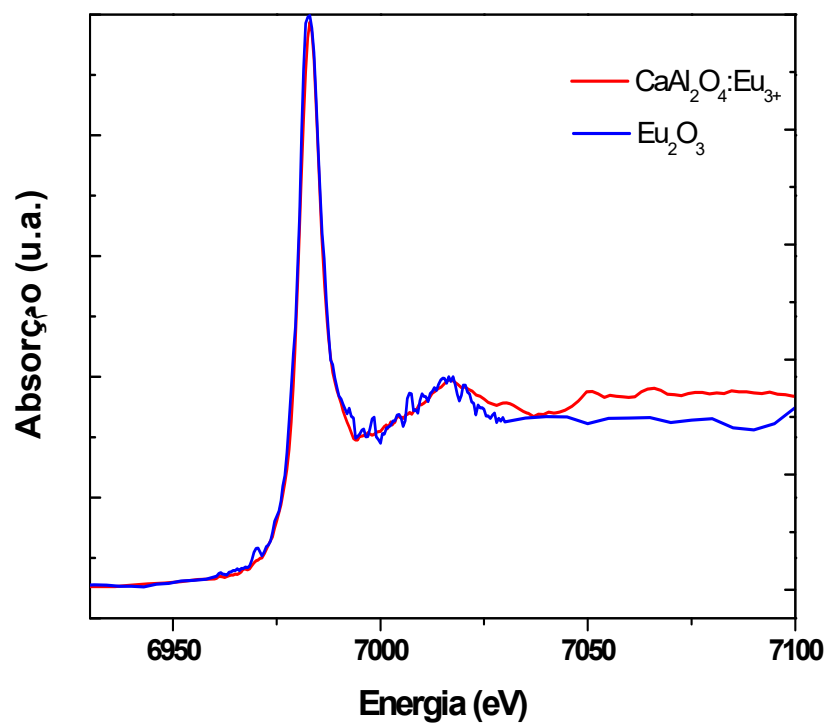


Figura 4.23. Espectros de absorção de raios X, obtidos em modo de fluorescência de raios X característicos do Eu, do composto padrão de Eu_2O_3 e da amostra CaAl_2O_4 dopado com Eu^{3+} .

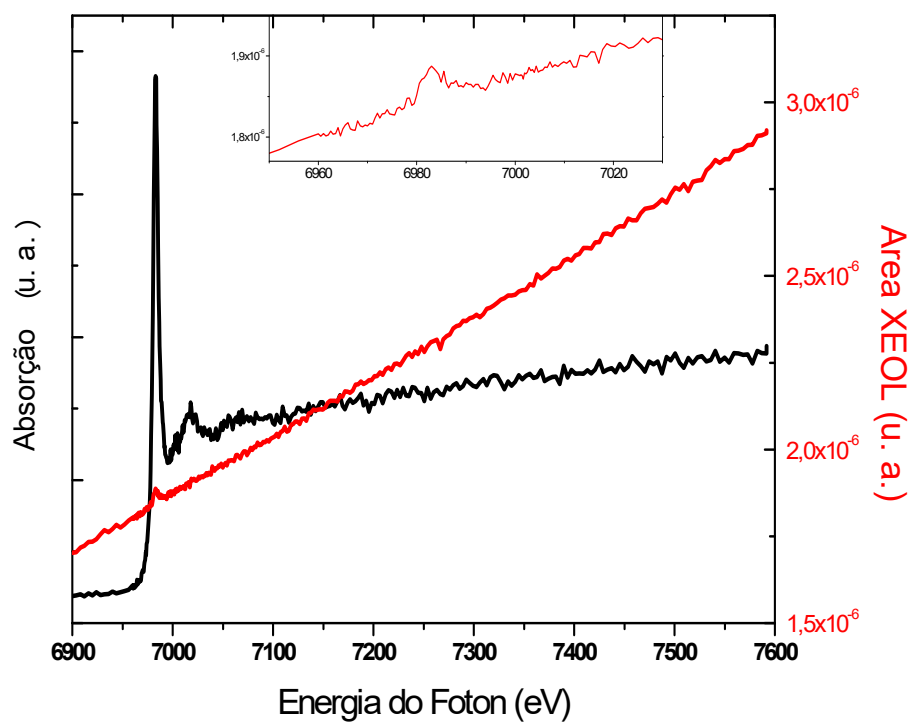


Figura 4.24. Espectro de absorção de raios X e espectro de excitação da área XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ na região espectral da borda LIII do Eu.

Durante as medidas de XAS, foram coletados simultaneamente, os espectros de luminescência devido a excitação com raios X (XEOL), com o objetivo de acompanhar variações desse espectro em função da energia dos raios X incidentes na amostra. O sinal de XEOL foi captado por uma fibra óptica acoplada a uma fotomultiplicadora de forma que o sinal total da luminescência da amostra era coletado. Esta curva é normalizada pelo I_0 , que é a intensidade inicial do feixe para cada energia, medida com uma câmara de ionização, colocada antes da câmara de amostras, da mesma forma que a medida de absorção de raios no modo de fluorescência de raios X característicos é normalizada. Ambas as curvas são exibidas na Figura 4.24 para a amostra dopada com Eu^{3+} .

Pode ser visto que o sinal de XEOL tem uma variação diretamente proporcional com a energia dos fótons nessa faixa de energia observada, ou seja, à medida que a energia dos fótons de excitação aumenta ocorre também o crescimento da área sob a curva XEOL. Na região da borda absorção do Eu^{3+} , onde a absorção de raios X tem um aumento bem pronunciado, a XEOL também tem um aumento similar, mas, bem menos nítido.

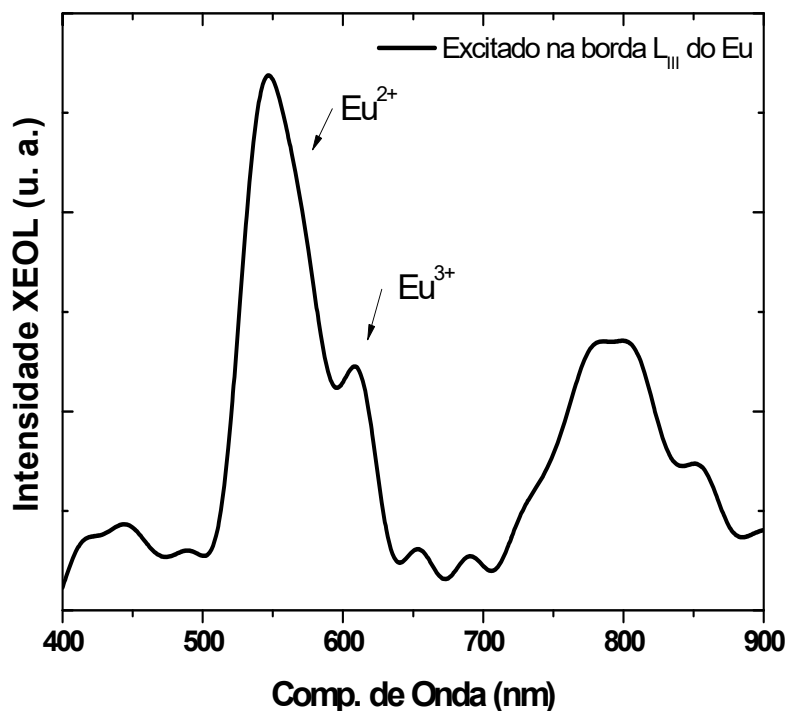


Figura 4.25. Espectro de emissão XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ excitado próximo a borda de absorção L_{III} do Eu.

Na Figura 4.25 é apresentado o espectro de emissão da XEOL do CaAl_2O_4 dopado com Eu, excitado ao redor da borda L_{III} do Eu e registrado com o uso de um espectrômetro

Maya da Ocean Optics, instalado em substituição da fibra óptica. O espectro na Figura 4.25 mostra uma intensa banda em 546nm, e uma banda de menor intensidade em 440nm, que são características das transições $4f5d \rightarrow 4f$ do Eu^{2+} . A forma do espectro encontrada é independente da energia dos fótons de raios X incidentes, diferenciando apenas em relação à intensidade, como pode ser visto na Figura 4.26.

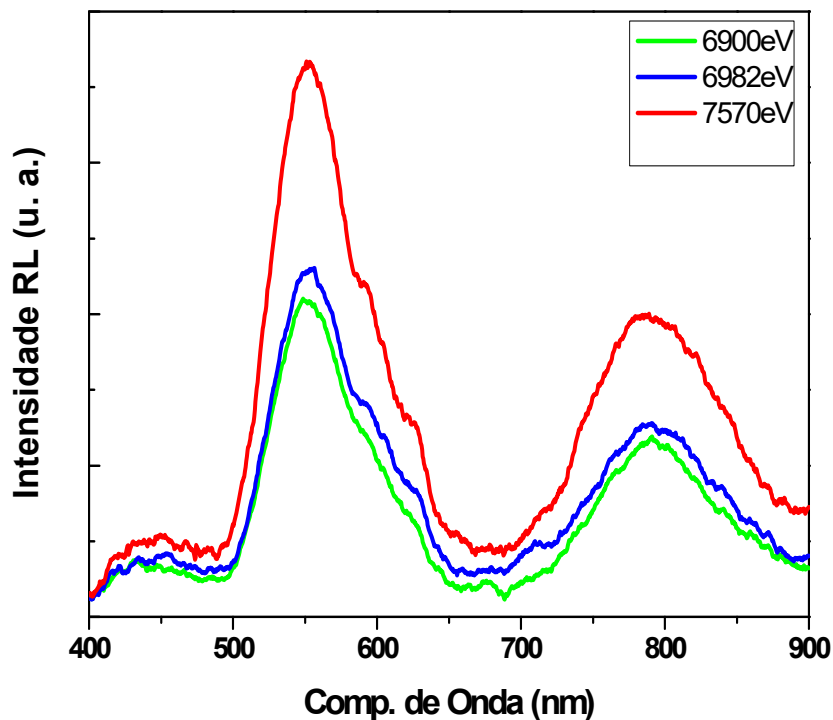


Figura 4.26. Espectro XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ excitado em 6900eV, 6982eV e 7570eV.

Também não são observados deslocamentos na intensidade dos picos principais. Uma banda ainda não identificada aparece em 800nm. Observamos que a emissão devido ao Eu^{2+} , em comparação com a emissão do Eu^{3+} , é maior que nos gráficos RL obtidos excitando com raios X do tubo de Cu. Isto se deve ao fato que na medida de XEOL a excitação é monocromática e foi realizada em torno da borda L_{III} do Eu (Figura 4.25), diferentemente das medidas de RL com um tubo de Cu na qual todos os elementos presentes na matriz podiam ser excitados, já que o espectro dos raios X produzidos por um tubo é policromático.

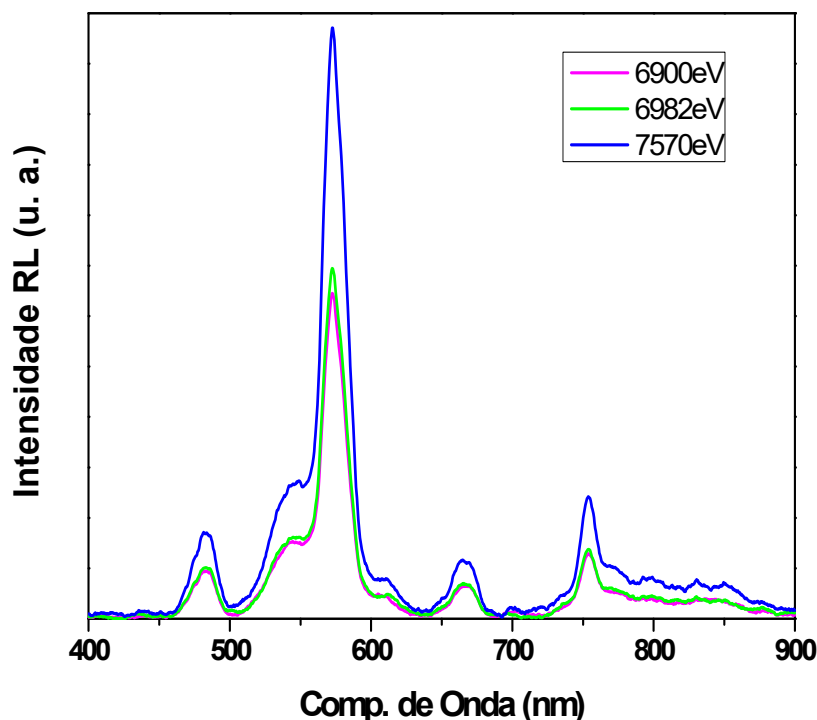


Figura 4.27. Espectro XEOL do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ excitado em 6900eV, 6982eV e 7570eV.

Ainda foram realizadas medidas do espectro de emissão XEOL para a amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$, cujo espectro é apresentado na Figura 4.27. A figura apresenta espectros muito semelhantes ao apresentado pela mesma amostra quando submetida irradiação com raios X policromático de um tubo de raios X com alvo de cobre (Figura 4.21). Pode-se perceber que com o aumento da energia ocorre também uma variação na área dos picos, mas a posição espectral se mantém fixa, de forma análoga ao que acontece com a amostra dopada só com Eu.

Medidas de absorção de raios X simultâneas ao espectro de excitação da XEOL foram feitas também na região de energias da borda de absorção K do Ca e podem ser vistas na Figura 4.28. Pode-se notar que o espectro de excitação XEOL é muito similar ao sinal de absorção de raios X. A excitação então, nos íons da matriz, mostram-se mais eficientes para a intensidade luminescente do que a excitação na borda do dopante. E o motivo pode ser simplesmente porque a quantidade de dopante perto da quantidade de íons de Ca é bem menor. Este resultado por outro lado, indica que existe um processo de transferência de energia entre a matriz e o dopante, fato este já observado nas medidas de PL e de AO.

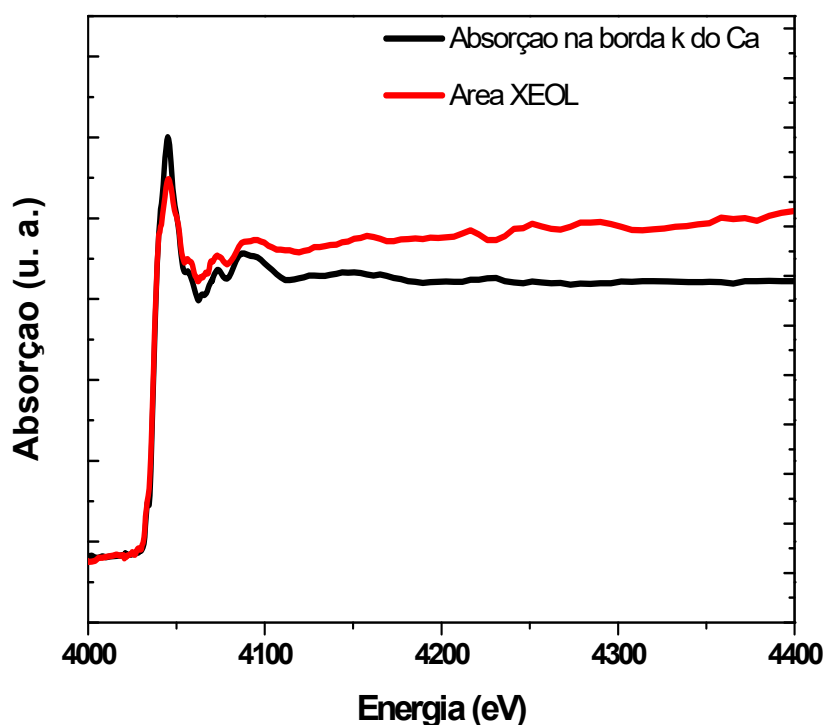


Figura 4.28. . Espectro de absorção de raios X e espectro de excitação da área XEOL do CaAl_2O_4 na região espectral da borda K do Ca.

4.9 Proposta de Modelo para os processos Luminescentes:

A questão principal a ser abordada é a diferença entre a PL e a RL no caso das amostras dopadas com Eu, ou, dito de outra forma, qual o mecanismo que converte Eu^{3+} em Eu^{2+} quando a amostra é irradiada com raios X. Adicionalmente pretende-se propor um modelo capaz de entender porque a PL das amostras dopadas com Ce^{3+} e Dy^{3+} tem emissões fracas ou inexistentes e a RL tem emissões intensas e típicas dos íons trivalentes.

A diferença principal entre as duas formas de irradiação é óbvia, é a energia dos fótons incidentes. Na PL os fótons tem energia da ordem de 4,9eV, para a excitação em 255nm. Esta energia não é suficiente para promover a produção de pares elétron-buraco em quantidade porque a energia do fóton é menor do que a energia de gap do material. Mas segundo Kamada e colaboradores [Kamada, *et al.*, 2000] estes fótons produzem certa quantidade de portadores livres. Uma forma de compatibilizar estas duas afirmações e complementar o modelo de Kamada e colaboradores é considerar que a excitação em 255nm seria suficiente para promover um elétron da banda de valência para o Eu^{3+} convertendo-o em Eu^{2+} instantaneamente. Segundo Dorenbos [Dorenbos, *et al.*, 2007] o estado fundamental 4f do

Eu^{2+} está situado dentro da banda proibida do SrAl_2O_4 , cerca de 4,2eV acima do topo da banda de valência e cerca de 0,3 a 0,4eV acima da energia de Fermi. Então este é um estado desocupado, mas com uma probabilidade boa de ser ocupado pelo elétron. O buraco que foi gerado na banda de valência pode ser armadilhado no defeito de compensação de cargas próximo ao Eu^{3+} que foi convertido em $2+$. Esta configuração, no entanto não é a mais estável e o elétron tende a se recombinar com o buraco rapidamente, convertendo o Eu^{2+} de volta em Eu^{3+} e a energia que sobra da recombinação dos portadores pode ser usada para excitar íons de Eu^{3+} que emitiriam o espectro característico.

No caso da excitação com raios X, os fótons são pelo menos 3 ordens de grandeza maiores em energia dos que os fótons usados na PL e excitam níveis de caroço do Ca (borda K) e do Eu (bordas L) gerando um par elétron buraco por cada fóton absorvido. O elétron vai para a banda de condução, mas o buraco está ainda localizado nos níveis de caroço do Ca ou Eu. Uma cascata de processos secundários, que envolvem a fluorescência de raios X e elétrons Auger então acontece, e esses que contribuem para criar pares elétron-buraco adicionais. Considerando que os elétrons ainda vão para a banda de condução com energia cinética que é a diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia da camada de caroço de onde foi arrancado, ele terá a possibilidade de espalhar inelasticamente outros elétrons do material criando novos pares elétron-buraco. Ou seja, a absorção de um único fóton de raios X pode produzir ao final desta etapa, dezenas de pares de portadores, elétrons no fundo da banda de condução e buracos no topo da banda de valência.

A etapa seguinte é os diversos caminhos que estes portadores podem seguir para se recombinarem. Uma boa parte destes pares se recombina diretamente fornecendo fótons de energia igual ao do éxciton auto armadilhado ou parte dos elétrons podem ser armadilhados no Eu^{3+} virando Eu^{2+} , com o buraco sendo armadilhado no defeito que acompanha o Eu^{3+} , num fenômeno similar ao que ocorreria na PL. Mas neste caso, o elétron decai da banda de condução para o Eu^{2+} e ele então pode ocupar o estado excitado 5d dos íons de Eu^{2+} dando origem a emissão característica do Eu^{2+} . Os pares que recombinaram diretamente podem gerar fótons e estes podem transferir energia para os íons de Eu^{3+} e estes seriam para o estado excitado. O retorno para o estado fundamental produz então o espectro típico destes íons.

No caso das amostras contendo Dy ou Ce um fenômeno similar ocorre. A recombinação elétron – buraco diretamente transfere energia para estes íons excitando-os. No caso da PL, a quantidade de portadores livres é muito menor do que no caso da RL e, portanto, as emissões PL são também bem menores.

5 Conclusões

O presente trabalho buscou avaliar o método de produção do aluminato de cálcio na estequiometria (1:2:4), bem como suas características estruturais, morfológicas e ópticas dando ênfase à luminescência apresentada pelo material e o entendimento dos processos envolvidos. Para isso foram utilizadas algumas técnicas experimentais como, DTA/TG, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fluorescência UV-VIS, radioluminescência, absorção óptica e técnicas de absorção de raios X.

De acordo com os resultados apresentados conclui-se que a rota sol-gel protéico se mostrou satisfatória na produção dos pós-cerâmicos de CaAl_2O_4 dopados com Ce^{3+} e Eu^{3+} e co-dopados com Eu, Dy, com fase cristalina única encontrada calcinando o xerogel à 1200 °C durante 2 horas. Esta conclusão é comprovada pelos resultados de difração de raios X, que juntamente com as técnicas de análises térmicas foi de vital importância na determinação das melhores condições de obtenção do material.

A análise por microscopia eletrônica de varredura permitiu determinar a forma e o tamanho médio das partículas constituintes do material. As partículas possuem mais de um formato prevalecendo os elipsoides, com dimensões nonométricas.

As emissões características do Eu^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} foram observadas nos espectros de emissão dos sistemas $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ indicando que os dopantes incorporaram com sucesso na matriz durante a síntese. Para a fotoluminescência do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram observados cinco picos referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, sendo que o pico mais intenso é atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ indicando que o íon Eu^{3+} ocupa um sítio de baixa simetria na rede. O mesmo ocorre para a luminescência da amostra co-dopada com os íons $\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ quando excitada com raios X, que apresentam duas bandas de emissão intensas na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ devido a alta sensibilidade do Dy^{3+} ao ambiente.

O espectro radioluminescente da amostra dopada com Eu^{3+} mostra uma larga banda de emissão atribuída ao Eu^{2+} indicando que a irradiação promova a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Além disso, pode-se observar que a medida que a dose é aumentada também ocorre o aumento da emissão do Eu^{2+} provavelmente por conta da radiação aumentar o número dos pares elétrons-buracos e esses contribuirão na redução do íon Eu^{3+} . Esse aumento da intensidade com a dose também acontece com a amostra dopada com Ce^{3+} . Já para a amostra co-dopada com $\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$, são vistos os picos de emissão característicos do Dy^{3+} , atribuídos às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2,13/2,11/2,9/2}$, com uma alta intensidade em comparação aos picos tanto do Eu^{2+} , que

aparece como um ombro do pico mais intenso do Dy^{3+} , quanto do Eu^{3+} que aparecem timidamente na medida.

A irradiação com raios X induz um processo de redução dos íons $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, acompanhado de um escurecimento das amostras devido a criação de danos de radiação. Na maioria dos casos esses danos competem com a luminescência levando a diminuição da intensidade. No trabalho presente pode-se verificar que mesmo com a presença do dano no material irradiado ocorre um aumento na intensidade das emissões referentes ao Eu^{2+} . Esses danos são causados provavelmente por defeitos do tipo centros de cor.

As análises realizadas a partir dos dados obtidos através das técnicas de fotoluminescência e radioluminescência mostram que a mudança na valência do íon Eu não é definitiva, voltando para a valência $3+$ logo que a excitação cessa.

Nos resultados obtidos usando as técnicas XEOL e XAS é possível observar que quando as amostras dopadas com Eu são excitadas com raios X na faixa em torno da borda L_3 do Eu (6977 eV), a área das curvas XEOL aumenta com o aumento da energia dos fótons.

Com base nos resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho foi possível propor um modelo para o mecanismo de conversão do Eu^{3+} em Eu^{2+} , além de um modelo capaz de explicar porque a PL das amostras dopadas com Ce^{3+} e Dy^{3+} tem emissões fracas. Nesse último, a fraca emissão é atribuída a pequena quantidade de portadores livres produzidas na PL se comparada com a que é produzida na RL.

6 Referências

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das Terras Raras**. Série da Tecnologia Mineral, n° 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
- ACCHAR, W. **Materiais Cerâmicos: caracterização e aplicações**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN: EDUFRN, 2006.
- ANDRADE, A. B. **Mecanismo de Emissão Luminescente do Cintilador BaY2F8 Dopado com Pr³⁺**, 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, 2012.
- BENINCA, Cleoci. **Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas**. 2008.78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, 2008.
- BIZARRI, G. **Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties**: Journal of Crystal Growth, 312 1213-1215 (2010)
- BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**: Springer-Verlag, 1994.
- CAN, N., KARALI, T., WANG, Y., TOWNSEND, P. D., PROKIC, M., CANIMOGLU, A. **Room and Low Temperature Luminescence Properties of CaSO₄:Dy,Tm Codoped with Li**. Physics Procedia 2 (2009) 459–466.
- CARVALHO, M. J.; ROCHA, M.S. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo**: documento eletrônico: ABNT. 2. ed. rev. ampl. □□ São Paulo: SBiB/ICB/USP, 2012. Disponível em: <<http://www.icb.usp.br/~bibicb/diretrizesabnt2012.pdf>> Acesso em: 02 de fev. de 2013.
- CHENGKANG CHANG, JIEXU, LING JIANG, DALI MAO, WEIJIANG YING. **Luminescence of long-lasting CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ phosphor by co-precipitation method**. Materials Chemistry and Physics 98, 2006. p.509–513.
- CHOI, S.-H., KIM, N.-H., YUN, Y.-H., AND CHOI, S.-C.. **Photoluminescence properties of SrAl₂O₄ and CaAl₂O₄ long-phosphorescent phosphors synthesized by an oxalate coprecipitation method**. Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 7, No. 1, pp. 62-65 (2006).

CICILLINI, S. A. **Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. 2006. 122 f. Tese (Doutorado em ciências – área de Química)- Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 2006.

COMPOSIÇÃO DO COCO. **Enciclopédia, Flores do Alimentos**: Empresa das Artes – 1997. In: SILVA. 1997. Disponível em: <<http://www.agrov.com/vegetais/frutas/coco.htm>> Acesso em: 18 de Nov. de 2012.

COTTON, S., **LANTHANIDE AND ACTINIDE CHEMISTRY**, JHON WILEY & SONS, 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura : aplicações e preparação de amostras, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p. Disponível em:<<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>> Acesso em: 22 de jun de 2010.

DOMINIAK-DZIK, G., RYBA-ROMANOWSKI, W., KOVACS, L., BEREĞI, E. **Effect of temperature on luminescence and VUV to visible conversion in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Dy}^{3+}$ (YAB:Dy) crystal**. Radiation Measurements 38 (2004) 557–561.

DORENBOS, P. **Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors**. Journal of Luminescence 122–123 (2007) 315–317.

EDWARD G. GILLAN AND RICHARD B. KANER, **CHEM. Mater.** 1996,v. 8, p. 333-343.

EISBERG E RESNICK. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Elsevier : Jonh Willey e Sons, 1979.

GEORGETAVOICU, CRISTINA DANIELA GHITULICA, ECATERINAEDRONESCU. **Modified Pechini Shyntesis of tricalcium aluminate pownder**, [Size and morphology control by planetary ball milling in $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ Phosphors prepared by Pechini method and their luminescence properties, Sung-Woo Choi, Seong-Hyeon Hong. Materials Science and Engineering B . v.171 , 2010, p. 69–72.

GOKTAS, A. A., &WEINBER, M. C. **Preparation and crystallization of sol-gel calcia–alumina compositions**. Journalof American Ceramic Society,v. 5, 1991, p. 1066–1070.

GOODHEW, P. J., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R. **Electron microscopy and analysis**. 3rd ed. 2001.

GRUZINTSEV, A. N. **Investigation of complex anisotropic centers of blue and green luminescence of $\text{SrS} : \text{Ce}$ by the method of the polarized intracentral photoexcitation**. Journal of Luminescence 71 (1997) 207-212.

GUANGHUAN, Li, TAO, Long, YANHUA, Song, GUIMEI, Gao, JIJING, Xu, BAICHAO, An, SHUCAI, Gan GUANGYAN, Hong. **Preparation and luminescent properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{R}^+$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphors**. Journal of Rare Earths, Vol. 28, No. 1, Feb. 2010, p. 22.

GUINEBRETIERE. **X-ray diffraction by polycrystalline materials**. Great Britain: ISTE, 1st ed. 2007.

HAMMOND, CHRISTOPHER. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. Oxford University Press Inc., New York: Third Edition, 2009.

HOLLER F. J., SKOOG D. A., CROUCH, S. A. **Princípios de Análise Instrumental**. ISBN 978-85-7780-460-3, 2009.

HOLSA, J., JUNGNER, H.; LATUSAARI, M.; NIITYKOSKI, J.; ALLOY. **Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$** . Journal of Alloys and Compounds, Volumes 323–324, 12 July 2001, Pages 326-330.

IONASHIRO, M.; GIOLITO. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

JANÁKOVÁ, S., SALAVCOVÁ, L., RENAUDIN, G., FILINCHUK, Y., BOYER, D., BOUTINAUD, P.. **Preparation and structural investigations of sol–gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4** . Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, 2007, p. 1147 – 1151.

KAMADA, M, J. Murakami", N. Ohno. **Excitation spectra of a long-persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ in vacuum ultraviolet region**. Journal of Luminescence 87}89 (2000) 1042}1044.

KANG, Jun-Gill, KIM, Tack-Jin, KANG, Hee-Jung, PARK, Younbong, NAH, Min-Koo. **Structural and luminescence properties of $[\text{Ln}(\text{ODA})(\text{phen}) 4\text{H}_2\text{O}]^+$ complexes (Ln**

= Sm and Dy, ODA = oxydiacetate, phen = 1,10-phenanthroline). Journal of Luminescence 128 (2008) 1867–1872

KIMURA, H.; JIA, X.; SHOJI, K.; SAKAI, R.; KATSUMATA, T.; CRYST. JGrowth 212 (3-4) (2000) 364.

KIZILYALLI, M. “Collecting, Testing, and Disseminating Experiments in Solid State and Materials Chemistry”. 41st IUPAC General Assembly . Brisbane, Australia, 29 June to 8 July , 2001. Disponível em: <<http://www.iupac.org/projects/posters01/kizilyalli01.pdf>>, Acesso em:

LAZÍC, B.; KAHLENBERG, V.; KONZETT, J; KAINDL, R. **On the polymorphism of CaAl_2O_4 - structural investigations of two high pressure modifications.** Solid State Sciences 8, 2006, p. 589–597.

LESSING, P. A. **Ceramic Bulletin**, 68 Iss. v.5,1989. 1002

MACÊDO, M. A.; SASAKI, J. M. Patente N° INPI 0203876-5, 1998.

MAIA, A. O. G. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível.**

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. 97p. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf Acesso em: 22 de jun. de 2010.

MATSUZAWA, T., AOKI, Y., TAKEUCHI, N., MURAYAMA, Y. **New long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.** Journal of the Electrochemical Society, 143, pp. 2670-2673, 1996.

MCKEEVER, S. W. S., **Thermoluminescence of solids.** Cambridge Solid State Science Series, USA, 1985.

MENESES, C. T. **Propriedades elétricas e estruturais de óxido de manganês obtidos via processo sol-gel protéico.** 2003. 108 f. (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2003.

MICHAEL E.; MC HENR. **Structure of Materials**, Marc De Graef. 2007.ISBN 978-0-521-65151-6).

MONTES, P. J. R. **Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras.** 2009. 135 f. Tese (Doutorado em Física)- Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, SE, 2009.

MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., AZEVEDO, G. M. **Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of SrAl_2O_4 : Eu nanopowders**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 266, p. 2923–2927, 2008.

MURAYAMA, Y., TAKEUCHI, N., APLO, Y., MATSUZAWA, T. U.S. Patent No. 5, v. 424, p. 006, 1995.

NAGPURE, I.M., DHOBLE, S.J., MOHAPATRA, Manoj, KUMAR, Vinay, PITALE, Shreyas S.,NTWAEABORWA,O.M., GODBOLE,S.V., SWART, H.C. **Dependence of Eu^{3+} luminescence dynamics on the structure of the combustion synthesized $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ host**. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2544–2551

PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y.. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of materials**: Second Edition, 2009.

POWSNER, R. A., POWSNER, E. R. **Essential Nuclear Medicine Physics**. 2nd ed. Malden: Blackwell Science, 2006.

QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S. **Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza**. Cerâmica, v. 47, n. 301, p. 45-50, 2001.

REZENDE, M. V. DOS S. **Produção, caracterização e modelagem computacional dos aluminatos de bário**. 2011. 221 f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, 2011.

RYU, HOJIN. ; BARTWAL, K. S. **Photoluminescent Spectra of Nd^{3+} Co doped $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ Blue Phosphor**. Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Materials Science.2007, Article ID 23643, 4 pages doi:10.1155/2007/23643.

SANTANA, G, C. **Estudo das propriedades dos cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto dopados com terras raras**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, 2009.

SILVA, C. J. **Efeito térmico e geração de luz visível em amostras vítreas excitadas por radiação no infravermelho**. 2002. 126 f. Dissertação (Mestrado em ciências)- Departamento de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2002.

TEXEIRA, V. C. **Produção e caracterização de aluminossilicatos luminescentes para aplicações industriais**. 2010. 91 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, 2010.

Toh, K., Nagata, S., Tsuchiya, B., Shikama, T. **Luminescence characteristics of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu,Dy under proton irradiation**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249 (2006) 209–212.

WENDHAUSE, P. A. P. **Análises Térmicas, Curso de graduação em engenharia dos materiais**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. 47 p. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> Acesso em: 22 de jun. de 2012.

WEN-XIAN, Li, YU-SHAN, Zheng, XIAO-JUN, Sun, WEN-JUAN, Chai, TIE, Ren, Xiao-Yan, Shi. **Enhanced fluorescence of Tb(III), Dy(III) perchlorate by salicylic acid in bis(benzoylmethyl) sulfoxide complexes and luminescence mechanism**. Journal of Luminescence 130 (2010) 1455–1462.

WIGLUSZ, R.J., Grzyb, T., Lukowiak, A., Gluchowski, P., Lis, S., Strek, W.. **Comparative studies on structural and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ nanopowders and nanoceramics**. *Optical Materials, Volume 35, Issue 2, December 2012, Pages 130-135*.

WILDING, M. C. **Ceramics and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. Springer, US, 2008. ISBN 978-0-387-73362-3_4.

WILL, GEORG. **Powder Diffraction: The Rietveldmethod. and the Two Stage Method**. 2006, ISBN-10 3-540-27986-7)

XINGDONG, Lü, MINJUAN, Zhong, RENQIN, Wang. **Roles of Eu^{2+} , Dy^{3+} Ions in Persistent Luminescence of Strontium Aluminates Phosphors**. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Oct 2008.

YANG, P., LU M. K., SONG, C. F., YUAN, D., XU, D. R., XIA, C. M., LIU, S. W. **Photoluminescence characteristics and mechanism of SrAl_2O_4 co-doped with Eu^{3+} and Cu^{2+}** . Inorg. ChemCommun. 5 (3) (2002) 919.

YOSHIMURA, E. M. **Física das radiações: interação da radiação com a matéria**. Revista Brasileira de Física Médica, São Paulo, USP. 2009; v. 3, n.1, p. 57-67. Disponível em: <http://www.abfm.org.br/rbfm/publicado/rbfm_v3n1_57-67.pdf> Acesso em:

YOUNG, R. A., **The Rietveld Method**, Edited by R. A. Young